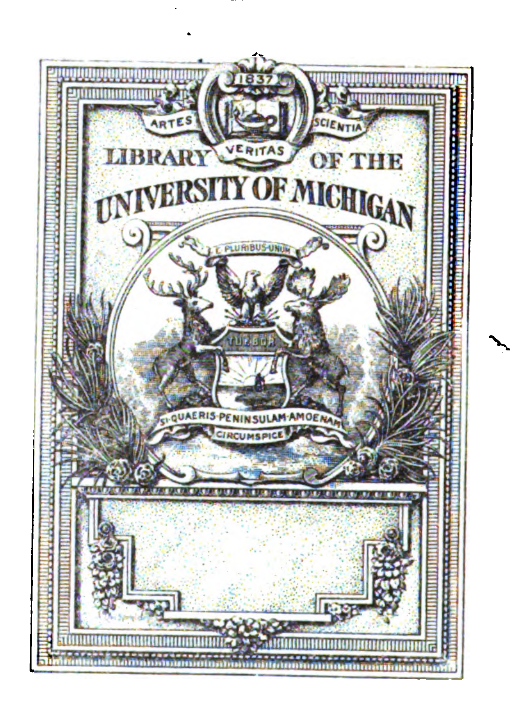

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE. c

1892.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XXVII.

PARIS,

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1892

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR LES ARSÉNIATES CRISTALLISÉS;

PAR M. C. LEFEVRE.

INTRODUCTION.

Les recherches qui font l'objet de ce Mémoire ont pour but l'étude des arséniates anhydres.

Jusqu'ici les chimistes ont surtout employé la voie humide pour la préparation des arséniates cristallisés. Elle leur a permis d'obtenir un grand nombre de produits hydratés dont plusieurs ont été identifiés avec des corps naturels; mais elle leur a donné rarement des arséniates anhydres et on ne peut guère citer que l'exemple de l'arséniate $3AgO, AsO^5$ obtenu cristallisé par M. Joly [1] en faisant digérer le sel amorphe dans une solution concentrée d'acide arsénique. Aussi le nombre des arséniates anhydres était-il très restreint, et c'est à peine si l'on trouvait décrits quelques pyro et méta-arséniates.

J'ai pensé qu'il serait intéressant de combler cette lacune en ayant recours à une autre voie non moins féconde que la voie humide, la voie sèche, et pour cela j'ai mis à profit la propriété qu'ont les oxydes métalliques d'être solubles dans les arséniates alcalins en fusion.

Cette méthode est, on le voit, susceptible d'une appli-

[1] *Comptes rendus*, t. CIII, p. 1073.

cation générale; elle m'a permis d'obtenir un certain nombre d'arséniates cristallisés.

J'exposerai d'abord le mode expérimental que j'ai suivi dans ces recherches; puis, après avoir donné un aperçu général des procédés analytiques employés, je passerai à la description méthodique des corps obtenus. Enfin j'étudierai quelques propriétés générales des arséniates anhydres et, en comparant les résultats que m'auront donné les différents métaux étudiés, je signalerai les analogies qu'ils présentent entre eux.

Ces recherches ont été faites à la Faculté des Sciences, dans le laboratoire de M. Troost. Je suis heureux de profiter de cette occasion pour remercier ce maître bienveillant des conseils et des encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie aussi M. Ouvrard des savants conseils qu'il a bien voulu me donner dans le cours de mon Travail.

I. — *Description de la méthode.*

Disons d'abord un mot des matières premières que nous avons employées. Ce sont :

1° Le *métarséniate de potasse* KO, AsO⁵, obtenu en chauffant au rouge sombre, jusqu'à fusion tranquille, l'arséniate de potasse du commerce.

2° Le *pyroarséniate de potasse* 2KO, AsO⁵, provenant de la calcination du sel 2KO, HO, AsO⁵. Ce dernier corps, qui est gommeux et incristallisable, était préparé en saturant de potasse l'acide arsénique pur et en se servant de la pthaléine comme indicateur coloré.

3° L'*orthoarséniate de potasse* 3KO, AsO⁵, obtenu en saturant de potasse l'acide arsénique et en employant cette fois comme indicateur coloré le bleu C.L.B. La liqueur concentrée abandonne l'arséniate tripotassique en fines aiguilles, se décomposant au rouge vif sans fondre.

4° Le *métarséniate de soude* NaO, AsO⁵, provenant

de la fusion ignée du sel $NaO, 2HO, AsO^5 + 2HO$ [1].

5° Le *pyroarséniate de soude* $2NaO, AsO^5$, obtenu en chauffant au rouge l'arséniate de soude du commerce. Le pyroarséniate de soude fond difficilement au rouge sombre; une température plus élevée le décompose.

6° L'*orthoarséniate de soude* $3NaO, AsO^5$, provenant de la calcination du sel $3NaO, AsO^5 + 12HO$, obtenu par un procédé analogue à celui qui nous a donné l'arséniate tripotassique. L'arséniate trisodique se décompose au rouge vif sans fondre.

Arrivons maintenant au mode opératoire. On ajoute peu à peu l'oxyde métallique ou son carbonate à l'arséniate alcalin maintenu en fusion dans un creuset de platine. Il est nécessaire de ne pas dépasser la température du rouge sombre, de crainte de décomposer l'arséniate; de plus, il est prudent de chauffer le creuset dans la portion oxydante d'un bec de Bunsen, pour éviter la réduction de l'acide arsénique par les gaz de la flamme et, par suite, l'altération du platine.

Cependant une des conditions nécessaires pour obtenir des produits bien cristallisés est d'avoir une masse assez fluide. Les pyro et orthoarséniates de potasse et de soude n'étant pas ou presque pas fusibles au rouge sombre et nous trouvant dans la nécessité absolue de ne pas dépasser cette température, il nous a fallu avoir recours à un fondant n'exerçant pas d'action chimique sur le mélange. Tel paraît être tout d'abord le cas des azotates alcalins. La température, relativement peu élevée, à laquelle ces corps se décomposent nous a obligé à renoncer à leur emploi et à choisir les chlorures alcalins, qui fondent à une température plus

(1) Ce sel s'obtient quand on ajoute de l'acide arsénique à une solution d'arséniate de soude du commerce, jusqu'à ce que la liqueur ne précipite plus par le chlorure de baryum. On pourrait d'ailleurs l'obtenir en saturant de soude l'acide arsénique et en employant l'hélianthine comme indicateur coloré.

élevée, mais ne se décomposent pas. Il arrive cependant que le rôle du chlorure alcalin ne se borne pas toujours à celui de fondant; dans certains cas, il réagit sur les produits formés et il en résulte des composés secondaires, apatites et wagnérites, qui ne se détruisent que dans certaines conditions, comme nous le verrons.

Nous avons été dès lors amené à étudier ces nouveaux cas et à chercher l'influence que pouvaient avoir les proportions des corps réagissants sur la nature des produits obtenus.

Quoi qu'il en soit, après avoir ajouté une certaine quantité d'oxyde à la masse fondue, on la laisse refroidir lentement, afin de faciliter la cristallisation, puis on traite le culot obtenu par l'eau froide, ou chaude, afin d'en éliminer les parties solubles. Il est utile, dans quelques cas, d'effectuer le lavage des cristaux le plus rapidement possible, afin d'éviter leur altération par l'eau. Ce lavage s'exécute d'ailleurs d'autant plus facilement que ces cristaux sont mieux formés.

Souvent, quels que soient les soins que l'on prenne, la cristallisation de certains produits devient extrêmement délicate. On n'obtient alors qu'une masse vitreuse, se désagrégeant difficilement par l'eau et abandonnant une matière presque entièrement amorphe. Dans ce cas, il est nécessaire de maintenir pendant plusieurs heures le mélange à une température invariable, très peu supérieure à celle qui correspond à sa fusion. On voit apparaître alors quelques points opaques qui s'étendent peu à peu dans toute la masse; la cristallisation s'effectue avec lenteur.

II. — *Procédés analytiques.*

I. *Dosage de l'acide arsénique.* — La méthode à laquelle nous nous sommes arrêté pour le dosage de l'acide arsénique, est celle qui consiste à le transformer en arséniate ammoniaco-magnésien. C'est en effet une des plus

pratiques et elle a l'avantage d'être très générale, comme nous le verrons.

Dans certains cas, nous avons précipité directement l'acide arsénique par la liqueur magnésienne; dans d'autres cas, nous avons fait précéder cette précipitation d'une transformation préalable de l'arsenic à l'état de trisulfure. La difficulté que l'on éprouve à éliminer complètement l'acide arsénique au moyen de l'hydrogène sulfuré nous a forcé, dans beaucoup de cas, à transformer cet acide en acide arsénieux, d'après le procédé de Wœhler. Rappelons que ce procédé consiste à réduire l'acide arsénique par une solution d'acide sulfureux et à précipiter l'arsenic à l'état de trisulfure.

On a proposé de recueillir directement le précipité de trisulfure sur un filtre taré et de le dessécher à 100°. Cette méthode ne nous a pas paru suffisamment exacte; il arrive, en effet, souvent que le sulfure renferme un peu de soufre, provenant de l'hydrogène sulfuré dissous. C'est pourquoi nous avons préféré transformer ce sulfure en acide arsénique au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse, transformation qui s'effectue assez rapidement quand le précipité est encore humide. En sursaturant le liquide par l'ammoniaque, on précipite ensuite l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Levol ([1]) a proposé de calciner l'arséniate ammoniaco-magnésien précipité, lequel perdait ainsi de l'eau et de l'ammoniaque et se transformait en pyro-arséniate de magnésie. L'opération qui devait s'effectuer en élevant peu à peu la température jusqu'au rouge sombre était longue et délicate; de plus, elle pouvait donner lieu à des erreurs. En effet, si l'on chauffait trop fortement dès le début, une certaine quantité d'acide arsénique était réduite par l'ammoniaque et se volatilisait, ce qui déterminait une perte notable.

([1]) *Ann. de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, p. 1501.

Püller ([1]), dans le but d'abréger cette opération, a conseillé de calciner l'arséniate ammoniaco-magnésien dans un courant lent d'oxygène. On chauffe d'abord lentement, puis on élève graduellement la température jusqu'au rouge sombre.

Cependant on peut encore déduire la quantité d'acide arsénique du sel non modifié, et cela, de deux manières différentes :

On peut, après avoir lavé le précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien, le recueillir sur un filtre taré et le dessécher à la température ordinaire au-dessus de l'acide sulfurique. Sa composition est alors

$$2MgO, AzH^4O, AsO^5 + 12HO.$$

On peut encore le dessécher à 100° pendant une douzaine d'heures jusqu'à ce que son poids ne varie plus. Il garde alors un équivalent d'eau, qu'une température plus élevée lui ferait perdre, en même temps qu'un peu d'ammoniaque.

Nous avons cherché à nous rendre compte, tout d'abord, du degré d'exactitude de ces différentes méthodes, en soumettant à l'analyse des poids connus d'acide arsénique provenant d'acide arsénieux pur et cristallisé, que l'on oxydait en liqueur étendue, par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse.

La calcination de l'arséniate ammoniaco-magnésien, comme l'a indiqué Püller, nous a donné presque toujours des résultats trop faibles, quoique l'opération fût conduite avec une grande lenteur. L'écart s'est élevé quelquefois jusqu'à $\frac{1}{100}$ de la proportion théorique.

La dessiccation du précipité à la température ordinaire, outre qu'elle est longue et peu pratique, ne donne pas toujours des résultats satisfaisants. Quant à la dessiccation à 100°, elle nous a fourni des nombres assez satisfaisants pour que nous n'hésitions pas à en faire usage dans la suite.

([1]) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 63.

L'arséniate ammoniaco-magnésien n'est pas tout à fait insoluble dans les sels ammoniacaux. Püller a proposé de faire une correction de $0^{gr},001$ d'arséniate à un équivalent d'eau pour 30^{cc} de liquide. Ce nombre a été trouvé conforme aux conditions dans lesquelles nous nous trouvions généralement dans l'analyse des composés obtenus, c'est-à-dire en présence d'une petite quantité de chlorhydrate d'ammoniaque dans la liqueur. Nous avons fait la recherche de cette solubilité en suivant un procédé analogue à celui que nous décrirons bientôt pour l'analyse des composés alcalino-terreux.

Nous croyons utile de donner ici quelques résultats numériques que nous avons obtenus dans le dosage de l'acide arsénique d'après les différents procédés signalés plus haut.

	Poids de la matière employée.	Dessiccation du précipité		Calcination du précipité au rouge (méth. Püller).
		à la tempér. ordinaire.	à 100°.	
I......	0,3164	0,3170	0,3158	0,3145
II.....	0,3535	0,3542	0,3538	0,3510
III.....	0,2167	0,2172	0,2164	0,2141
IV.....	0,2636	0,2626	0,2631	0,2622

Un procédé original pour la séparation de l'acide arsénique des métaux pourrait être fondé sur sa transformation facile en chloroarséniate de chaux. Après avoir éliminé le métal, on évapore à siccité, puis on mélange le résidu avec un excès de chaux anhydre. Ce mélange étant introduit dans une nacelle à l'intérieur d'un tube de porcelaine, on chauffe au rouge dans un courant d'acide chlorhydrique sec. Il se dégage de la vapeur d'eau, puis quand ce dégagement a cessé, on traite le produit obtenu par l'eau pour éliminer le chlorure de calcium en excès et on recueille le résidu sur un filtre taré. Nous avons constaté que l'on peut obtenir ainsi soit de la wagnérite, soit de l'apatite, soit un mélange de ces deux produits, suivant les conditions de l'expérience. Quand on opère avec un poids de chaux égal environ 6

à 7 fois au poids d'acide arsénique et que l'on chauffe au rouge sombre, on obtient uniquement de la wagnérite $(3CaO, AsO^5), CaCl$. Avec un poids de chaux égal à celui du résidu et en chauffant au voisinage du rouge vif, on n'obtient plus que de l'apatite $(3CaO, AsO^5), \frac{1}{3}CaCl$.

Ces faits sont conformes aux expériences de M. Lechartier (¹) qui, comme on le sait, a mis en œuvre la méthode de Sainte-Claire Deville et Caron (²) pour la préparation de wagnérites et apatites chloroarséniées. Ce savant a montré que la chaux pouvait donner à volonté une apatite ou une wagnérite, suivant la température de l'expérience.

Rappelons aussi que M. Debray avait signalé que la transformation au rouge du phosphate tricalcique en apatite, sous l'influence d'un courant d'acide chlorhydrique, pouvait être employée pour le dosage du phosphore.

II. *Dosage de la potasse.* — La potasse a toujours été dosée par le procédé Corenwinder et Contamine (³), au moyen du formiate de soude. Ce procédé est d'une application très générale et permet de doser avec certitude cette base en présence d'autres corps, tels que la magnésie et l'acide arsénique, sans les avoir éliminés complètement au préalable.

III. *Dosage de la soude.* — Dans certains cas, après avoir précipité complètement l'arsenic par l'hydrogène sulfuré et le métal par un réactif convenable, nous avons pu doser la soude en la transformant en sulfate.

IV. *Dosage des métaux.* — Quoique nous indiquions à propos de chaque métal les méthodes qui nous ont servi à son dosage, nous exposerons ici un procédé général qui nous a donné de bons résultats dans la séparation de l'acide arsénique des métaux alcalino-terreux. Ce procédé est fondé sur l'insolubilité dans les sels ammoniacaux et

(¹) *Comptes rendus*, 1867, t. LXV, p. 172.

(²) Cette méthode consiste à fondre un phosphate tribasique avec le chlorure correspondant.

(³) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1879.

l'ammoniaque, d'un arséniate double d'ammoniaque et de base alcalino-terreuse.

Quand on dissout un arséniate alcalino-terreux dans de l'acide chlorhydrique dilué, puis qu'on sursature le liquide par de l'ammoniaque, on obtient un précipité dont la formule $2MO, AzH^4O, AsO^5 + 2HO$ est identique à celle des arséniates de Baumann.

Pour nous rendre compte du degré d'insolubilité de ces sels doubles, nous avons cherché leur solubilité dans l'eau pure ou l'eau chargée de sels ammoniacaux. Pour cela nous opérions ainsi : le sel cristallisé étant mis en suspension dans le liquide dissolvant, on agitait de temps en temps, on filtrait ensuite au bout d'une dizaine de jours et l'on évaporait le liquide jusqu'à un faible volume. Après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique, on précipitait l'arsenic d'après la méthode de Wœhler, puis on ajoutait de l'acide sulfurique, on évaporait à siccité, on calcinait pour chasser les sels ammoniacaux et enfin l'on pesait le résidu, formé uniquement de sulfate alcalino-terreux.

Les nombres qui figurent dans le Tableau ci-dessous donnent la solubilité d'une partie du sel à un équivalent d'eau dans quelques dissolvants :

	Chlorh. d'am. 1 Eau......... 7	Eau dist. à 15°	Chlorh. d'am. 1 Ammoniaq... 10 Eau......... 60	Ammon.. 1 Eau..... 3
Ba.......	227	1391	2169	18832
Sr.......	199	3229	1519	11586
Ca.......	381	2167	10570	43478

En desséchant ces sels doubles à 100° pendant plusieurs heures jusqu'à ce que leur poids ne varie plus, nous avons constaté qu'ils présentaient à l'analyse une composition analogue à celle de l'arséniate ammoniaco-magnésien à cette température. Voici d'ailleurs les résultats qui viennent à l'appui de ce fait ([1]).

([1]) Ces analyses ont été effectuées d'après la méthode que nous indi-

	Trouvé. I.	II.	III.	Calculé pour $2BaO, AzH^4O, AsO^5 + HO$.
BaO.....	50,58	50,51	50,69	50,49
AzH^4O..	8,62	8,36	8,42	8,58
AsO^5....	37,68	37,75	38,24	37,95
HO......	»	»	»	2,98
				100,00

	Trouvé. I.	II.	III.	Calculé pour $2SrO, AzH^4O, AsO^5 + HO$.
SrO.....	45,59	45,28	45,48	45,36
AzH^4O...	10,19	10,42	9,87	10,25
AsO^5....	41,14	40,98	41,20	40,86
HO......	»	»	»	3,56
				100,00

	Trouvé. I.	II.	III.	Calculé pour $2CaO, AzH^4O, AsO^5 + HO$
CaO.....	55,66	55,60	56,07	55,83
AzH^4O..	13,11	12,81	12,56	12,62
AsO^5....	27,23	27,48	27,08	27,18
HO......	»	»	»	4,37
				100,00

Nous voyons donc que, pour effectuer l'analyse dans des conditions avantageuses, il faudra dissoudre la matière dans le moins possible d'acide chlorhydrique dilué, ce qui évitera la présence d'une trop grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, quand on sursaturera le liquide par l'ammoniaque, puis laver le précipité avec de l'eau ammoniacale faible et enfin le dessécher à 100°, comme on le fait pour l'arséniate ammoniaco-magnésien. De plus, comme il est légèrement soluble, il y aura lieu de tenir compte d'une correction. Cette correction a été de $0^{gr},001$ d'arséniate

querons spécialement pour le dosage de chaque métal. L'ammoniaque a été pesée à l'état de chloroplatinate, après l'avoir déplacée par un alcali et recueillie dans l'acide chlorhydrique dilué.

à 1 équivalent d'eau pour 15^{cc} de liqueur (baryum), 10^{cc} (strontium) et 30^{cc} (calcium).

Ce procédé général nous a offert de grands avantages dans l'analyse des combinaisons relativement simples que nous avons obtenues avec les métaux alcalino-terreux. Ainsi, dans l'analyse d'un corps renfermant 1 équivalent d'acide arsénique pour 2 équivalents de base alcalino-terreuse, la totalité de ces deux corps se trouve précipitée du même coup, quand on sursature par l'ammoniaque, et le liquide filtré ne se trouble plus, ni par l'arséniate de soude, ni par le chlorure du métal. Dans une combinaison renfermant 1 équivalent d'acide arsénique pour 3 équivalents de base alcalino-terreuse, tout l'acide arsénique se trouvera précipité en même temps que les $\frac{2}{3}$ de la base; en ajoutant ensuite au liquide filtré de l'arséniate de soude, on obtiendra un précipité dont le poids se trouvera être précisément la moitié de celui du précipité précédent.

Pour la commodité de l'exposition, nous diviserons notre travail en trois Parties :

1° *Arséniates dérivant de chloroarséniates.*

2° *Arséniates ne dérivant pas de chloroarséniates.*

3° *Étude de quelques propriétés générales des arséniates précédents.*

PREMIÈRE PARTIE.

ARSÉNIATES DÉRIVANT DE CHLOROARSÉNIATES.

On sait que M. Ditte (¹) a montré que les réactions qui se passaient au sein des sels en fusion ignée étaient, comme celles qui se produisent au sein des autres dissolvants, soumises aux lois générales de la dissociation.

(¹) *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 1592.



« Ainsi, de même que l'eau dans laquelle se forment certains sels doubles peut cependant les séparer en leurs composants, de même il est possible, à l'aide d'un dissolvant en fusion ignée, d'enlever en totalité à un composé capable d'y prendre naissance un ou plusieurs de ses éléments et d'arriver, par suite, à de nouveaux corps qui, solubles dans la matière fondue, s'en séparent en cristaux quand on la laisse lentement refroidir. »

Les arséniates que nous allons décrire dans la première partie de ce Travail peuvent être considérés comme provenant de la décomposition par l'arséniate de soude d'un composé chloré, apatite ou wagnérite, et, pour bien montrer qu'il en est ainsi, nous prendrons comme exemple la décomposition du chloroarséniate de chaux.

En fondant une petite quantité d'arséniate tribasique de chaux (1^{gr}) avec une grande quantité de chlorure de sodium (50^{gr}), nous avons constaté que tout le sel de chaux s'était transformé en apatite chloroarséniée. Le chlorure de sodium a donc réagi sur l'arséniate de chaux pour donner, d'une part, du chlorure de calcium qui, en se combinant avec l'excès de sel de chaux, a donné de l'apatite et, d'autre part, de l'arséniate de soude qui reste dissous dans l'excès de sel marin. Mais, inversement, l'arséniate de soude peut réagir sur le chlorure de calcium ou l'apatite chloroarséniée de chaux, pour donner du chlorure de sodium et de l'arséniate de chaux. Dès lors, pour étudier cette réaction inverse, nous avons ajouté des quantités croissantes d'arséniate de soude au mélange provenant de la fusion de 1^{gr} d'arséniate de chaux et 50^{gr} de chlorure de sodium. Quand on opère avec une petite quantité d'arséniate de soude, on obtient encore l'apatite; mais, quand la masse en fusion en renferme $\frac{9}{100}$ de son poids ou davantage, on obtient, au lieu de ce corps, des cristaux groupés sous forme de feuilles de fougères et répondant à la composition $2CaO, NaO, AsO^5$.

Il résulte de ceci que, dans un mélange d'arséniate de chaux et de chlorure de sodium, il se produit d'abord de l'apatite chloroarséniée de chaux et de l'arséniate de soude. Quand on augmente les proportions d'arséniate de chaux, les proportions d'arséniate de soude formé vont aussi en augmentant et il s'établit bientôt un équilibre dans le liquide en fusion, entre deux réactions inverses : d'une part, l'action du sel marin sur l'arséniate de chaux, d'autre part l'action de l'arséniate de soude sur le chlorure de calcium ou l'apatite. La transformation de l'arséniate de chaux en apatite est alors incomplète : il se forme en même temps, comme nous l'avons vu, le sel $2CaO, NaO, AsO^5$ et ce dernier corps prend seul naissance quand la masse en fusion renferme $\frac{9}{100}$ de son poids d'arséniate de soude. Cette quantité d'arséniate est alors suffisante pour décomposer complètement l'apatite dans ces conditions.

Les métaux qui rentrent dans cette première partie sont : le baryum, le strontium, le calcium, le plomb, le magnésium et le manganèse. Nous allons les étudier successivement.

I. — Baryum.

Analyse. — Outre l'application du procédé analytique que nous avons décrit comme pouvant s'appliquer aux métaux alcalino-terreux, nous avons opéré ainsi : on dissout la matière dans l'acide chlorhydrique dilué et on précipite la baryte par l'acide sulfurique dilué. Dans le liquide filtré, on dose l'acide arsénique par la liqueur magnésienne et la potasse par le procédé ordinaire.

Pyroarséniate de baryte
$2BaO, AsO^5$.

Ce sel s'obtient en ajoutant à du métarséniate de potasse ou de soude, fondu à basse température, de la baryte

anhydre, jusqu'à ce que la masse soit devenue peu fluide. Cet oxyde se dissout très facilement et en grande quantité dans le sel en fusion et, par refroidissement très lent de la masse liquide, on obtient des lamelles incolores, transparentes, appartenant au système orthorhombique. L'eau froide altère ces lamelles au bout de quelques instants; elles deviennent d'abord opaques, puis, si le contact est prolongé, elles ne tardent pas à se transformer en une foule de petits cristaux répondant à la composition $2BaO, AsO^5, 6HO$. Ces cristaux sont alors analogues à l'arséniate de baryte hydraté que l'on obtient en précipitant par le chlorure de baryum une solution d'arséniate de soude.

Par une lévigation rapide, il est possible cependant d'isoler les cristaux non altérés et de les soumettre à l'analyse.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2BaO, AsO^5$.
AsO^5.......	42,54	43,01	42,92
BaO........	56,89	57,20	57,08
	99,43	100,21	100,00

En additionnant le métarséniate de potasse ou de soude du chlorure alcalin correspondant, on obtient encore le sel précédent, tant que la proportion d'arséniate est supérieure à 60 pour 100 du mélange. Si elle est inférieure, on observe la formation d'apatite chloroarséniée de baryte.

Arséniate de baryte et de potasse $2BaO, KO, AsO^5$.

Nous avons obtenu ce sel double en ajoutant une petite quantité de baryte anhydre à du pyroarséniate de potasse additionné de chlorure alcalin, dans des proportions telles que la quantité d'arséniate soit supérieure à 20 pour 100 du mélange. Quand elle est inférieure, on obtient des produits chlorés.

Petits prismes transparents, incolores, agissant sur la lumière polarisée. L'eau froide les altère un peu superficiellement, en les rendant opaques, tandis que les acides étendus les dissolvent assez rapidement.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2BaO, KO, AsO^5$.
AsO^5	36,08	36,30	36,51
BaO	48,49	48,29	48,57
KO	14,54	14,40	14,92
	99,11	98,99	100,00

Arséniate tribarytique

$3BaO, AsO^5$.

Larges lamelles incolores, transparentes, sans action sur la lumière polarisée, que l'on obtient quand on dissout de la baryte anhydre, soit dans un mélange de pyroarséniate de soude et de chlorure, tel que la proportion d'arséniate reste supérieure à environ 18 pour 100, soit dans un mélange d'orthoarséniate de potasse ou de soude et de chlorure, tel que la proportion d'arséniate soit supérieure à 8 pour 100.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$3BaO, AsO^5$.
AsO^5	33,15	33,30	33,43
BaO	66,64	66,45	66,57
	99,79	99,75	100,00

II. — STRONTIUM.

Analyse. — Outre le procédé général indiqué plus haut, nous avons opéré ainsi : On dissout la matière dans l'acide chlorhydrique dilué et l'on précipite l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, d'après la méthode de Wœhler. Dans le liquide filtré, on dose la strontiane à l'état de carbonate, puis la potasse ou la soude par les procédés ordinaires.

Pyroarséniate de strontiane

$2SrO, AsO^5$.

Ce sel, isomorphe du pyroarséniate de baryte, prend naissance dans des conditions identiques. Il forme des lamelles incolores, transparentes, moins altérables par l'eau que ce sel. L'eau froide le transforme en petits cristaux répondant à la composition $2SrO, AsO^5, 6HO$.

En additionnant le métarséniate de soude ou de potasse du chlorure alcalin correspondant, on obtient encore le pyroarséniate de strontiane, tant que la proportion d'arséniate est supérieure à 70 pour 100. Si elle devient inférieure, on observe la formation de l'apatite de strontiane.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $2SrO, AsO^5$.
AsO^5	52,58	52,81	52,64
SrO	47,72	47,51	47,36
	100,30	100,32	100,00

Arséniate de strontiane et de potasse

$2SrO, KO, AsO^5$.

Ce sel, isomorphe également du composé correspondant de baryte, a été obtenu en ajoutant une petite quantité de strontiane anhydre à du pyro ou de l'orthoarséniate de potasse, additionné de chlorure alcalin. La proportion d'arséniate doit être supérieure à 30 pour 100 pour le pyro et 15 pour 100 pour l'orthoarséniate, de façon à éviter la formation de produits chlorés.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $2SrO, KO, AsO^5$.
AsO^5	43,41	43,15	43,31
SrO	38,54	38,82	38,98
KO.........	17,30	17,70	17,71
	99,25	99,67	100,00

Arséniate de strontiane et de soude
$2SrO, NaO, AsO^5$.

On l'obtient quand on ajoute une petite quantité de strontiane anhydre à un mélange de pyroarséniate de soude et de chlorure alcalin, tel que la proportion d'arséniate soit supérieure à environ 28 pour 100.

Cristaux incolores et transparents, groupés sous forme de feuilles de fougères. Ils agissent sur la lumière polarisée et sont inaltérables par l'eau bouillante.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2SrO, NaO, AsO^5$.
AsO^5	46,34	45,91	46,09
SrO	41,56	41,70	41,48
NaO	11,88	»	12,43
	99,78		100,00

Arséniate tristrontique
$3SrO, AsO^5$.

Ce sel, qui correspond à l'arséniate tribarytique, prend naissance quand on ajoute une très grande quantité de strontiane anhydre à du métarséniate de soude fondu, au rouge sombre.

Il se trouve alors mélangé de cristaux du pyroarséniate $2SrO, AsO^5$, dont il est impossible de le séparer.

On l'obtient, exempt de tout mélange, en ajoutant jusqu'à saturation de la strontiane anhydre à de l'orthoarséniate de soude, additionné de son poids de chlorure alcalin. Quand la proportion d'arséniate est inférieure à environ 12 pour 100 du mélange, on obtient des produits chlorés.

Longs prismes, incolores et transparents, appartenant au système orthorhombique. Les acides étendus les dissolvent facilement et l'eau bouillante ne les altère pas.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$3SrO, AsO^5$.
AsO^5	42,28	42,43	42,50
SrO	57,34	57,78	57,50
	99,62	100,21	100,00

III. — Calcium.

Analyse. — Outre le procédé général déjà indiqué, nous avons opéré de la manière suivante : la matière ayant été dissoute dans l'acide chlorhydrique dilué, on précipite l'arsenic par l'hydrogène sulfuré, d'après la méthode de Woehler. Dans le liquide filtré, on dose la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, puis la potasse ou la soude par les procédés ordinaires.

Pyroarséniate de chaux
$2CaO, AsO^5$.

Ce sel, qui correspond aux pyroarséniates de baryte et de strontiane, s'obtient quand on ajoute de la chaux anhydre, ou mieux du carbonate de chaux précipité, à du métarséniate de potasse fondu à basse température. Par refroidissement très lent de la masse liquide, on obtient des lamelles orthorhombiques, incolores et transparentes, s'altérant lentement par l'eau froide, qui les transforme à la longue en petits cristaux, répondant à la composition $2BaO, AsO^5, 6HO$, et analogues à ceux que l'on obtient en précipitant par le chlorure de calcium une solution étendue d'arséniate de soude.

Quand on additionne de chlorure de potassium le métarséniate de potasse, on obtient encore le pyroarséniate de chaux ; cependant la proportion d'arséniate doit être supérieure à environ 80 pour 100 du mélange, une proportion inférieure donnant de l'apatite arséniée.

	Trouvé.		Calculé pour $2CaO, AsO^5$.
	I.	II.	
AsO^5	67,46	67,35	67,24
CaO	32,50	32,81	32,76
	99,96	100,16	100,00

Arséniate de chaux et de potasse
$2CaO, KO, AsO^5$.

Ce sel, isomorphe des produits correspondants de baryte et de strontiane, s'obtient quand on ajoute une petite quantité de carbonate de chaux à un mélange de chlorure alcalin et de pyro ou d'orthoarséniate de potasse. Nous avons constaté que les proportions d'arséniate devaient être supérieures à environ 50 pour 100 pour le pyro et 25 pour 100 pour l'orthoarséniate, de façon à éviter la formation de produits chlorés.

	Trouvé.		Calculé pour $2CaO, KO, AsO^5$.
	I.	II.	
AsO^5	53,40	53,25	52,75
CaO	26,13	25,92	25,68
KO	21,20	21,32	21,57
	100,73	100,49	100,00

Pyroarséniate de chaux et de soude
$4CaO, 2NaO, 3AsO^5$.

Quand on ajoute environ 5 pour 100 de chaux anhydre à du métarséniate de soude fondu à basse température, on obtient ce corps sous forme de larges lamelles incolores, transparentes et n'agissant pas sur la lumière polarisée. Examinées en lumière convergente, ces lamelles donnent les phénomènes des cristaux uniaxes; de plus, elles sont négatives. L'eau bouillante ne les altère pas, tandis que les acides étendus les dissolvent rapidement.

Ce sel prend encore naissance quand on additionne de

chlorure alcalin le métarséniate de soude. Si l'on veut éviter alors la formation d'apatite, il faut employer une proportion d'arséniate supérieure à environ 85 pour 100 du mélange.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$4CaO, 2NaO, 3AsO^5$.
AsO^5.......	66,98	66,81	66,47
CaO........	21,43	21,79	21,57
NaO........	12,25	»	11,96
	100,66		100,00

Arséniate de chaux et de soude
$2CaO, NaO, AsO^5$.

Ce sel, isomorphe du produit correspondant de strontiane, se produit quand on ajoute une petite quantité de carbonate de chaux à un mélange de chlorure alcalin et de pyro ou d'orthoarséniate de soude.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2CaO, NaO, AsO^5$.
AsO^5.......	55,98	56,12	56,38
CaO........	28,10	27,50	28,43
NaO........	15,32	»	15,19
	99,40		100,00

IV. — Plomb.

Analyse. — On dissout la matière dans l'acide nitrique, on ajoute de l'acide sulfurique dilué et, après avoir chassé l'excès d'acide nitrique en évaporant au bain-marie, on ajoute de l'alcool faible. On filtre pour séparer le sulfate de plomb et dans le liquide filtré, débarrassé d'alcool par la chaleur, on dose l'acide arsénique par la liqueur magnésienne, puis la potasse par le procédé Corenwinder et Contamine.

Pyroarséniate de plomb
$2PbO, AsO^5$.

On l'obtient quand on sature de protoxyde de plomb du métarséniate de potasse fondu à basse température. Il forme des lamelles incolores, transparentes, isomorphes des sels alcalino-terreux correspondants.

L'eau froide altère ces lamelles au bout de peu de temps en les rendant opaques.

Le pyroarséniate de plomb se forme encore dans l'action de l'oxyde de plomb en grande quantité, sur le métarséniate de soude additionné ou non de chlorure alcalin.

Dans ce dernier cas, la proportion d'arséniate doit être supérieure à environ 90 pour 100 du mélange, car, quand elle est inférieure, on observe la formation de mimétèse.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2PbO, AsO^5$.
AsO^5.......	66,29	66,35	65,98
PbO........	33,84	33,70	34,02
	100,13	100,05	100,00

Arséniate de plomb et de potasse
$2PbO, KO, AsO^5$.

Petits prismes transparents, incolores, agissant sur la lumière polarisée, qui s'obtiennent quand on dissout jusqu'à saturation de l'oxyde de plomb dans l'un quelconque des arséniates de potasse, additionné de chlorure alcalin. Pour éviter la formation de produits chlorés, la quantité d'arséniate à employer doit être supérieure à environ 60 pour 100 pour le pyro et 25 pour 100 pour l'orthoarséniate.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2PbO, KO, AsO^5$.
AsO^5.......	29,48	29,66	29,87
PbO........	58,12	57,81	57,92
KO.........	12,48	11,85	12,21
	100,08	99,32	100,00

Pyroarséniate de plomb et de soude
$4PbO, 2NaO, 3AsO^5$.

Ce sel, qui correspond au pyroarséniate de chaux et de soude, prend naissance quand on dissout environ 15 pour 100 de protoxyde de plomb dans du métarséniate de soude fondu à basse température.

Petites lamelles, incolores et transparentes, n'agissant pas sur la lumière polarisée. L'eau froide les altère un peu superficiellement en les rendant opaques.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$4PbO, 2NaO, 3AsO^5$.
AsO^5	40,22	40,61	40,45
PbO	52,39	52,46	52,28
NaO	»	»	7,27
			100,00

Arséniate de plomb et de soude
$2PbO, NaO, AsO^5$.

Cristaux dendritiques, incolores et transparents, agissant sur la lumière polarisée, qui s'obtiennent dans l'action de l'oxyde de plomb sur le pyro ou l'orthoarséniate de soude.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2PbO, NaO, AsO^5$.
AsO^5	31,54	31,22	31,16
PbO	60,84	60,66	60,43
NaO	»	»	8,41
			100,00

V. — Magnésium.

Analyse. — On dissout la matière dans l'acide chlorhydrique dilué et l'on ajoute un excès d'ammoniaque; il se précipite de l'arséniate ammoniaco-magnésien. On dose

ensuite, soit l'excès d'acide arsénique par la liqueur magnésienne, soit l'excès de magnésie par l'arséniate de soude. La potasse est dosée finalement par la méthode ordinaire.

Ce procédé analytique présente, on le voit, les mêmes avantages que ceux que nous avons signalés pour le procédé analogue s'appliquant aux métaux alcalino-terreux.

Pyroarséniate de magnésie et de potasse
$4MgO, 2KO, 3AsO^5$.

Quand on ajoute environ 4 à 5 pour 100 de magnésie anhydre à du métarséniate de potasse fondu et qu'on maintient longtemps la masse à une température voisine de celle de sa fusion, on obtient des prismes transparents et incolores, présentant des lignes d'extinction à 45° de l'axe d'allongement.

Ces cristaux sont inaltérables par l'eau bouillante et se dissolvent lentement dans les acides étendus.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $4MgO, 2KO, 3AsO^5$.
AsO^5	66,22	66,07	66,47
MgO........	15,65	15,86	15,40
KO.........	17,84	18,30	18,13
	99,71	100,23	100,00

Arséniate de magnésie et de potasse
$2MgO, KO, AsO^5$.

Ce composé prend naissance quand on ajoute jusqu'à saturation de la magnésie anhydre à un mélange de métarséniate de potasse et de chlorure alcalin. Toutefois la proportion d'arséniate doit être supérieure à environ 15 pour 100 du mélange, si l'on veut éviter la formation de produits chlorés.

L'arséniate de magnésie et de potasse forme des petites lamelles feuilletées, incolores, présentant des extinctions

longitudinales. Ces lamelles sont très solubles dans les acides étendus.

On peut encore obtenir ce composé en opérant avec les autres arséniates de potasse, mais la cristallisation est moins nette que dans le cas précédent.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $2MgO, KO, AsO^5$.
AsO^5	56,68	56,88	57,00
MgO	19,67	19,89	19,80
KO	23,07	22,97	23,20
	99,42	99,74	100,00

Pyroarséniate de magnésie et de soude
$4MgO, 2NaO, 3AsO^5$.

On l'obtient facilement quand on ajoute environ 5 pour 100 de magnésie anhydre à du métarséniate de soude fondu à basse température.

Larges lamelles, incolores et transparentes, n'agissant pas sur la lumière polarisée. En lumière convergente, elles présentent le phénomène des cristaux uniaxes et sont négatives.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $4MgO, 2NaO, 3AsO^5$.
AsO^5	70,46	70,66	70,84
MgO	16,24	16,11	16,43
NaO	»	»	12,73
			100,00

Arséniate de magnésie et de soude
$2MgO, NaO, AsO^5$.

Quand on dissout jusqu'à saturation de la magnésie dans du métarséniate de soude fondu au rouge sombre et additionné ou non de chlorure alcalin, on obtient de beaux prismes toujours mélangés de quelques lamelles du pyro-

arséniate précédent. En traitant ce mélange par l'acide nitrique très étendu, on enlève facilement les lamelles qui y sont très solubles et on isole l'arséniate de magnésie et de soude.

On peut encore obtenir ce sel en opérant avec les autres arséniates de soude, mais les cristaux que l'on obtient sont beaucoup moins nets que dans le cas précédent.

Prismes transparents et incolores, présentant des extinctions longitudinales. Les acides étendus les dissolvent très lentement.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $2MgO, NaO, AsO^5$.
AsO^5	61,28	61,46	61,82
MgO	21,17	21,33	21,54
NaO	»	»	16,64
			100,00

VI. — Manganèse.

Analyse. — Nous avons employé les deux méthodes suivantes :

I. On dissout la substance dans l'acide chlorhydrique dilué et on ajoute ensuite assez d'acide tartrique pour que, en sursaturant par l'ammoniaque, la liqueur reste claire. On précipite alors l'acide arsénique par la liqueur magnésienne, puis le manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque. La potasse est ensuite dosée par la méthode ordinaire.

II. On fond la substance avec un mélange de 3 parties de carbonate de soude et de 1 partie de nitrate de soude ([1]). En traitant la masse fondue par l'eau bouillante, on obtient un liquide qui, débarrassé d'acide carbonique, sert au

([1]) Il est préférable ici de prendre des sels de soude, au lieu du mélange de carbonate de soude et de potasse et de nitrate de potasse, qu'on indique ordinairement. Dans ce dernier cas, en effet, il arrive très souvent qu'un peu de manganate de potasse passe dans la liqueur renfermant de l'acide arsénique. Ce manganate se détruit à la longue en donnant des flocons bruns d'hydrate de sesquioxyde (H. Rose, *Traité d'Analyse chim. quant.*).

dosage de l'acide arsénique, et un résidu brun contenant tout le manganèse à l'état de sesquioxyde hydraté; ce résidu se dissout dans l'acide chlorhydrique dilué en donnant une liqueur brune qui se décolore par la chaleur. On en précipite le manganèse par le carbonate de soude.

Nota. — Nous avions songé tout d'abord à employer pour le dosage des composés du manganèse un procédé analogue à celui qui nous a servi pour ceux du magnésium. En sursaturant par l'ammoniaque la dissolution acide de la substance, on obtient en effet un précipité d'arséniate ammoniaco-manganésien présentant une composition semblable à celle de l'arséniate ammoniaco-magnésien et, comme lui, presque insoluble dans les sels ammoniacaux. Mais ici ce précipité s'oxyde à l'air très facilement, surtout en présence des sels ammoniacaux, et il nous a été impossible de prévenir cette oxydation, même en opérant le plus possible à l'abri de l'air, comme on le fait pour certains précipités très altérables.

Pyroarséniate de manganèse
$2MnO, AsO^5$.

Il prend naissance dans l'action du carbonate de manganèse ou des différents oxydes de manganèse sur le métarséniate de potasse fondu à basse température. Quand le sel fondu renferme environ 8 à 9 pour 100 de protoxyde, on laisse refroidir la masse très lentement et on obtient de petites lamelles incolores, transparentes, agissant sur la lumière polarisée. L'eau froide les altère peu, mais l'eau bouillante les transforme de suite en petits cristaux perdant de l'eau par la chaleur.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2MnO, AsO^5$.
AsO^5	61,45	61,52	61,82
MnO	38,30	38,21	38,18
	99,75	99,73	100,00

Arséniate de manganèse et de potasse

$2MnO, KO, AsO^5$.

Petits prismes roses, transparents, présentant des extinctions longitudinales, que l'on obtient quand on dissout jusqu'à saturation du carbonate de manganèse dans du métarséniate de potasse additionné de chlorure alcalin. La proportion d'arséniate doit être supérieure à environ 12 pour 100 du mélange, de façon à éviter la formation de produits chlorés.

L'arséniate de manganèse et de potasse a encore été obtenu dans l'action de l'oxyde de manganèse sur les autres arséniates de potasse, mais la cristallisation devient très confuse.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2MnO, KO, AsO^5$.
AsO^5	49,48	49,08	49,36
MnO	30,51	30,59	30,48
KO	20,19	19,77	20,16
	100,18	99,44	100,00

Pyroarséniate de manganèse et de soude

$2MnO, 4NaO, 3AsO^5$.

En saturant de carbonate de manganèse le métarséniate de soude fondu à basse température, on obtient ce corps sous forme de petites lamelles incolores et transparentes, présentant des extinctions obliques.

Ces cristaux sont inaltérables par l'eau bouillante et très solubles dans les acides étendus.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2MnO, 4NaO, 3AsO^5$.
AsO^5	63,70	63,41	63,89
MnO	13,25	13,44	13,14
NaO	»	»	22,97
			100,00

Arséniate de manganèse et de soude
$MnO, 2NaO, AsO^5$.

La masse liquide provenant de la fusion du mélange de l'un quelconque des trois arséniates de soude avec des proportions variables de chlorure alcalin ne dissout qu'assez lentement une petite quantité d'oxyde de manganèse. Par refroidissement on obtient des cristaux dendritiques, roses et transparents, groupés suivant deux directions rectangulaires et n'agissant pas sur la lumière polarisée. Les acides étendus les dissolvent assez facilement.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$MnO, 2NaO, AsO^5$.
AsO^5.......	53,88	54,41	54,12
MnO.......	16,85	16,81	16,70
NaO........	»	»	29,18
			100,00

DEUXIÈME PARTIE.

ARSÉNIATES NE DÉRIVANT PAS DE CHLOROARSÉNIATES.

Les sels que nous allons décrire dans cette deuxième Partie ne dérivent plus de la décomposition d'un chloroarséniate, comme ceux des métaux précédents. En effet, les métaux qui rentrent dans cette partie ne nous ont jamais donné de composés chlorés, quelles que soient les proportions de chlorure alcalin employées.

Nous étudierons successivement le zinc, le cadmium, le nickel, le cobalt, l'aluminium, le chrome, le fer et le cuivre.

I. — ZINC.

Analyse. — Nous avons employé les deux méthodes suivantes :

I. On dissout la matière dans l'acide chlorhydrique dilué et on précipite l'acide arsénique par la liqueur magnésienne en présence d'acide tartrique. Dans le liquide filtré on verse du sulfhydrate d'ammoniaque en léger excès, on recueille le sulfure de zinc précipité, et on le transforme en oxyde en le traitant successivement par l'acide azotique et le carbonate d'ammoniaque.

II. On fond la matière avec un mélange de 3 parties de carbonate de soude et de potasse et de 1 partie de nitrate de potasse. On reprend par l'eau et, dans le liquide filtré, on dose l'acide arsénique par la méthode ordinaire. Le résidu est formé d'oxyde de zinc renfermant des traces d'alcali; on le redissout dans l'acide chlorhydrique dilué et on précipite le zinc par le carbonate de soude.

Dans les cas où l'on veut doser la potasse, on n'emploie comme fondant que des sels de soude.

Pyroarséniate de zinc

$2ZnO, AsO^5$.

On l'obtient quand on dissout environ 5 pour 100 d'oxyde de zinc dans du métarséniate de potasse fondu à basse température, et qu'on abandonne longtemps la masse à une température peu supérieure à celle de sa fusion. Il forme de petites lamelles, incolores, transparentes, terminées par un pointement oblique. L'eau froide ne les altère qu'assez lentement, tandis que l'eau bouillante les attaque rapidement.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2ZnO, AsO^5$.
AsO^5	58,32	58,46	58,68
ZnO	41,52	41,12	41,32
	99,84	99,58	100,00

Arséniate de zinc et de potasse
$2ZnO, KO, AsO^5$.

En dissolvant de l'oxyde de zinc jusqu'à saturation dans l'un quelconque des trois arséniates de potasse additionné de chlorure alcalin, on obtient ce sel sous forme de petits prismes, légèrement opaques et présentant des extinctions longitudinales.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2ZnO, KO, AsO^5$.
AsO^5	47,06	46,91	47,33
ZnO	32,96	33,40	33,33
KO	19,70	19,43	19,34
	99,72	99,74	100,00

Pyroarséniate de zinc et de soude
ZnO, NaO, AsO^5.

Du métarséniate de soude fondu à basse température, étant additionné d'environ 6 pour 100 d'oxyde de zinc, on obtient de petits prismes transparents, brisés aux extrémités et assemblés suivant deux directions rectangulaires.

Ces cristaux agissent énergiquement sur la lumière polarisée et se dissolvent lentement dans les acides étendus.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	ZnO, NaO, AsO^5.
AsO^5	61,27	61,44	61,80
ZnO	21,84	21,79	21,52
NaO	»	»	16,68
			100,00

Arséniate de zinc et de soude
$2ZnO, NaO, AsO^5$.

On l'obtient facilement en saturant d'oxyde de zinc le métarséniate de soude additionné de chlorure alcalin.

Il se produit encore dans l'action de l'oxyde de zinc sur les autres arséniates de soude, mais la cristallisation du produit s'effectue moins bien que dans l'opération précédente.

Longs prismes allongés, transparents et incolores, présentant des extinctions longitudinales et obliques. Les acides étendus les dissolvent lentement.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2ZnO, NaO, AsO^5$.
AsO^5	49,80	50,83	50,66
ZnO	35,15	35,40	35,60
NaO	»	»	13,74
			100,00

II. — Cadmium.

Analyse. — I. On dissout la matière dans l'acide chlorhydrique dilué et on précipite l'acide arsénique par la liqueur magnésienne en présence d'acide tartrique. Dans le liquide filtré on verse du sulfhydrate d'ammoniaque, on recueille le sulfure précipité et on chauffe celui-ci d'abord avec de l'acide nitrique, puis avec de l'acide sulfurique, qui opère sa transformation en sulfate. Après avoir chassé l'excès d'acide sulfurique, on calcine le sulfate de cadmium vers 500° et l'on pèse.

II. On fond la substance avec le mélange de carbonate de soude et de potasse et de nitrate de potasse, en opérant de la même manière que pour le zinc. On dose le cadmium à l'état de sulfate.

Pyroarséniate de cadmium
$2CdO, AsO^5$.

Ce composé, correspondant au pyroarséniate de zinc et d'aspect identique, prend naissance dans des conditions semblables.

M. A. de Schulten (¹) l'a obtenu en même temps que l'apatite bromoarséniée de cadmium en fondant un mélange de bromures de cadmium et de potassium avec de l'arséniate d'ammoniaque.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2SrO, AsO^5$.
AsO^5	51,93	52,48	52,67
CdO	47,81	47,55	47,33
	99,74	100,03	100,00

Arséniate de cadmium et de potasse

$2CdO, KO, AsO^5$.

Ce composé, isomorphe de l'arséniate de zinc et de potasse, a été obtenu en opérant dans les mêmes conditions.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2CdO, KO, AsO^5$.
AsO^5	39,25	39,41	39,65
CdO	44,33	44,51	44,14
KO	17,02	16,40	16,21
	100,60	100,32	100,00

Pyroarséniate de cadmium et de soude

$2CdO, 4NaO, 3AsO^5$.

En dissolvant environ 5 à 6 pour 100 d'oxyde de cadmium dans du métaarséniate de soude fondu à basse température, on obtient ce corps sous forme de petites lamelles incolores, transparentes, présentant des extinctions longitudinales et obliques. Ces cristaux sont probablement isomorphes du sel correspondant de manganèse qui se produit dans les mêmes conditions.

(¹) *Bull. Soc. Chim.*, 3ᵉ série, t. I, p. 478.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $2CdO, 4NaO, 3AsO^5$.
AsO^5.......	57,28	57,44	57,79
CdO........	21,60	21,12	21,44
NaO........	»	»	20,77
			100,00

Arséniate de cadmium et de soude
$CdO, 2NaO, AsO^5$.

Ce sel double prend naissance dans des conditions analogues à celles qui nous ont donné l'arséniate MnO, 2NaO, AsO^5 dont il est isomorphe. Les cristaux sont incolores, groupés suivant deux directions rectangulaires et n'agissent pas sur la lumière polarisée.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $CdO, 2NaO, AsO^5$.
AsO^5.......	47,22	47,89	47,73
CdO........	26,81	26,72	26,55
NaO........	»	»	25,72
			100,00

III. — Nickel.

Analyse. — Nous y avons procédé des deux manières suivantes :

I. On dissout la matière dans l'acide chlorhydrique dilué et on précipite l'acide arsénique par la liqueur magnésienne, en présence d'acide tartrique. Dans le liquide filtré, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, en ayant soin de se préserver, autant que possible, du contact de l'air. On recueille le sulfure de nickel qui s'est précipité, on le lave en suivant les précautions indiquées en pareil cas, on le dessèche et on le traite par l'eau régale dans un petit creuset de porcelaine. Après avoir évaporé l'excès d'acide, on ajoute quelques gouttes d'acide

sulfurique et on chauffe vers 500° le sulfate de nickel que l'on pèse ensuite.

II. On fond la combinaison avec un mélange de carbonate de soude et de potasse et de nitrate de potasse. En reprenant par l'eau, on obtient tout l'acide arsénique dans le liquide filtré. Quant au résidu, il se dissout mal dans l'acide chlorhydrique concentré; aussi vaut-il mieux le fondre avec du bisulfate de potasse, reprendre par l'eau et précipiter ensuite le nickel par un alcali. On dose alors ce métal à l'état d'oxyde.

Dans ce procédé, on doit renoncer à doser la potasse, car, si l'on n'employait comme fondant que des sels de soude, on pourrait craindre la décomposition de l'arséniate, par suite de la température élevée qu'il serait nécessaire d'obtenir pour désagréger la substance.

Arséniate de nickel et de potasse
$12NiO, 3KO, 5AsO^5$.

Le métarséniate de potasse fondu dissout une grande quantité d'oxyde de nickel. Si, quand la masse est devenue peu fluide, on la laisse refroidir lentement, on obtient ce sel double mélangé de quelques lamelles de l'arséniate $2NiO, KO, AsO^5$, qu'on enlève facilement au moyen de l'acide azotique très étendu.

Ce sel peut être considéré comme la combinaison

$$2(3NiO, AsO^5), \quad 3(2NiO, KO, AsO^5).$$

Beaux prismes, verts et transparents, appartenant au système orthorhombique.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $12NiO, 3KO, 5AsO^5$.
AsO^5	49,53	48,95	49,31
NiO	38,81	38,70	38,59
KO	12,67	»	12,10
	101,01		100,00

Arséniate de nickel et de potasse

$2NiO, KO, AsO^5$.

Nous venons de voir qu'il se produit en même temps que le sel précédent dans l'action de l'oxyde de nickel sur le métarséniate de potasse. Quand on opère en présence de chlorure alcalin, on n'observe plus que la formation de ce composé.

Larges lamelles micacées, d'un jaune clair, ne dépolarisant pas la lumière. Étudiées en lumière convergente, elles donnent les phénomènes des cristaux uniaxes et sont négatives. Les acides étendus les dissolvent rapidement.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2NiO, KO, AsO^5$.
AsO^5.......	48,41	48,22	48,52
NiO........	31,50	31,66	31,65
KO.........	19,44	»	19,83
	99,35		100,00

Pyroarséniate de nickel et de soude

$4NiO, 2NaO, 3AsO^5$.

Prismes verts, transparents, clinorhombiques, qui se produisent lorsqu'on dissout de l'oxyde de nickel dans du métarséniate de soude fondu à basse température.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$4NiO, 2NaO, 3AsO^5$.
AsO^5.......	62,04	61,78	61,94
NiO........	26,70	26,44	26,93
NaO........	»	»	11,13
			100,00

Arséniate de nickel et de soude

$2NiO, NaO, AsO^5$.

Ce corps se produit dans l'action de l'oxyde de nickel sur l'un quelconque des arséniates de soude, additionné de chlorure alcalin.

Il forme des lamelles verdâtres, transparentes, dérivées d'un prisme hexagonal et n'agissant pas sur la lumière polarisée; elles sont négatives.

Les acides étendus les dissolvent assez lentement.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2NiO, NaO, AsO^5$.
AsO^5.......	51,62	51,51	52,05
NiO........	34,12	34,22	33,93
NaO........	»	»	14,02
			100,00

IV. — Cobalt.

Analyse. — Les méthodes que nous avons employées ici sont analogues à celles qui nous ont servi pour l'analyse des composés du nickel. Il est donc inutile de les répéter.

Disons seulement que, dans le second procédé d'analyse, il est préférable de doser le cobalt en réduisant son oxyde au rouge par un courant d'hydrogène.

Pyroarséniate de cobalt

$2CoO, AsO^5$.

Ce composé, dont nous n'avons pu obtenir l'analogue avec le nickel, et qui correspond aux pyroarséniates de zinc et de cadmium, se produit quand on dissout environ 6 pour 100 d'oxyde de cobalt dans du métarséniate de potasse fondu à basse température. La masse, abandonnée à un refroidissement très lent, laisse déposer des lamelles

bleues, devenant violacées par le contact de l'eau, et agissant vivement sur la lumière polarisée.

L'eau bouillante altère superficiellement ces cristaux en les rendant opaques, tandis que les acides étendus les dissolvent facilement.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2CoO, AsO^5$.
AsO^5.	60,12	60,34	60,53
CoO........	39,21	39,51	39,47
	99,33	99,85	100,00

Arséniate de cobalt et de potasse

$2CoO, KO, AsO^5$.

Prismes bleus, transparents, présentant des extinctions longitudinales, qui se produisent dans l'action de l'oxyde de cobalt sur les arséniates de potasse additionnés de chlorure alcalin.

Ces cristaux sont isomorphes des composés correspondants de zinc et de manganèse.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2CoO, KO, AsO^5$.
AsO^5.......	48,19	48,31	48,52
CoO........	32,04	31,84	31,65
KO.........	19,66	»	19,83
	99,89		100,00

Pyroarséniate de cobalt et de soude

$4CoO, 2NaO, 3AsO^5$.

Ce composé, isomorphe du produit correspondant de nickel, se produit dans des conditions semblables. Il forme des lamelles bleues, assez fortement maclées, qui, par le contact de l'eau, deviennent violacées, sans s'altérer.

	Trouvé. I.	II.	Calculé pour $4CoO, 2NaO, 3AsO^5$.
AsO^5	61,76	62,10	61,94
CoO	26,42	26,54	26,93
NaO	»	»	11,13
			100,00

Arséniate de cobalt et de soude

$CoO, 2NaO, AsO^5$.

La masse fondue provenant du mélange de l'un quelconque des arséniates de soude, avec des proportions variables de chlorure alcalin, ne dissout que très lentement une petite quantité d'oxyde de cobalt. On obtient alors des prismes bleus, transparents, groupés suivant deux directions rectangulaires et n'agissant pas sur la lumière polarisée.

Ces cristaux sont isomorphes des composés correspondants de manganèse et de cadmium.

	Trouvé. I.	II.	Calculé pour $CoO, 2NaO, AsO^5$.
AsO^5	53,46	53,89	53,61
CoO	18,02	17,91	17,49
NaO	»	»	28,90
			100,00

V. — ALUMINIUM.

Analyse. — I. La matière étant dissoute dans l'acide chlorhydrique dilué, on précipite l'arsenic à l'état de trisulfure et dans le liquide filtré on dose l'alumine au moyen de l'ammoniaque, puis la potasse ou la soude par les procédés ordinaires.

II. On dissout la substance dans le moins possible

d'acide chlorhydrique dilué, et on ajoute à l'ébullition de l'acétate de soude en léger excès. Il se précipite un arséniate basique d'alumine contenant toujours la totalité de cette base : la liqueur filtrée ne précipite plus par l'ammoniaque. On fait bouillir environ un quart d'heure pour rassembler le précipité, on filtre ensuite, et dans la liqueur filtrée, on dose l'excès d'acide arsénique par la liqueur magnésienne, puis la potasse par la méthode ordinaire.

Quant au précipité d'arséniate d'alumine, on le sèche, on le calcine modérément au rouge sombre et on en prend le poids. On le mélange avec du soufre pur et on le chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène : tout l'arsenic se volatilise et il ne reste que l'alumine qu'on pèse. On calcine de nouveau le résidu avec une nouvelle quantité de soufre, et on recommence la même opération jusqu'à ce que le poids d'alumine ne varie plus. Généralement deux ou trois calcinations suffisent pour obtenir ce résultat. Du poids de l'alumine, on déduit par différence celui de l'acide arsénique que renfermait l'arséniate basique d'alumine, et ce poids ajouté à celui d'acide arsénique trouvé précédemment donne le poids total de cet acide contenu dans la combinaison.

Pyroarséniate d'alumine

$2Al^2O^3, 3AsO^5$.

On l'obtient quand on ajoute environ 6 pour 100 d'alumine anhydre à du métarséniate de potasse ou de soude fondu à basse température, et qu'on abandonne pendant longtemps la masse à une température peu supérieure à celle de sa fusion.

Petits prismes transparents et incolores, terminés par un pointement oblique. Ces cristaux présentent des extinctions longitudinales et ont deux axes très écartés. Ils sont solubles dans les acides étendus et presque inaltérables par l'eau bouillante.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2Al^2O^3, 3AsO^5$.
AsO^5	77,14	76,81	77,01
Al^2O^3	22,70	23,14	22,99
	99,84	99,95	100,00

Arséniate d'alumine et de potasse

$2Al^2O^3, 3KO, 3AsO^5$.

Lamelles incolores, transparentes, un peu corrodées et agissant sur la lumière polarisée, que l'on obtient quand on dissout l'alumine dans du métarséniate de potasse additionné de $\frac{1}{5}$ de son poids de chlorure alcalin. Une plus forte proportion de chlorure, loin de favoriser la cristallisation, l'entrave au contraire; aussi, avec les autres arséniates de potasse, on n'obtient qu'une masse amorphe dont la composition diffère de celle du produit précédent. Le chlorure alcalin enlève de l'acide arsénique au produit cristallisé, ce qui explique l'altération des cristaux par un excès de chlorure.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2Al^2O^3, 3KO, 3AsO^5$
AsO^5	58,46	58,68	58,57
Al^2O^3	17,81	17,56	17,49
KO	23,66	»	23,94
	99,93		100,00

Arséniate d'alumine et de potasse

$2Al^2O^3, 3NaO, 3AsO^5$.

Ce composé, de même apparence cristalline que le précédent, a été obtenu dans des conditions semblables en substituant les sels de soude à ceux de potasse.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $2Al^2O^3, 3NaO, 3AsO^5$.
AsO^5	63,21	63,32	63,77
Al^2O^3	19,32	19,28	19,04
NaO	16,67	»	17,19
	99,20		100,00

VI. — Chrome.

Analyse. — Les combinaisons que nous avons obtenues avec le chrome étant insolubles dans les acides, même concentrés, nous les avons attaquées au rouge par un mélange de 4 parties de carbonate de soude et de potasse et de 1 partie de chlorate de potasse ([1]). Tout se dissout quand on reprend par l'eau. On acidule légèrement par l'acide chlorhydrique le mélange d'arséniates, de chromates et de carbonates alcalins, puis on précipite l'acide arsénique par la liqueur magnésienne. Le liquide filtré, débarrassé d'ammoniaque par la chaleur, puis acidulé, est ensuite additionné d'alcool; on fait bouillir, ce qui ramène l'acide chromique à l'état de sel de sesquioxyde de chrome; on chasse l'excès d'alcool par la chaleur et on précipite le liquide par l'ammoniaque à l'ébullition.

La potasse peut être dosée ici en n'employant comme fondant que des sels de soude. Le chlorure de sodium provenant de la décomposition du chlorate donne, en effet, de la fusibilité à la masse.

Pyroarséniate de chrome
$2Cr^2O^3, 3AsO^5$.

Ce sel prend naissance dans l'action du sesquioxyde de chrome sur les métarséniates de potasse ou de soude. Il

---

([1]) Les nitrates alcalins donneraient des nitrites qui réduiraient l'acide chromique.

forme des prismes verts, transparents, tantôt allongés, tantôt aplatis, présentant des extinctions obliques.

Ce pyroarséniate présente cette particularité, que nous n'avons pas encore rencontrée, d'être inattaquable par les acides concentrés et bouillants.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2Cr^2O^3, 3AsO^5$.
AsO^5.......	68,85	69,09	69,29
Cr^2O^3......	30,63	30,97	30,71
	99,48	100,06	100,00

Arséniate de chrome et de potasse

$2Cr^2O^3, 3KO, 3AsO^5$.

Nous l'avons obtenu dans l'action du sesquioxyde de chrome sur le métarséniate de potasse additionné de $\frac{1}{5}$ de son poids de chlorure alcalin. Une plus forte proportion de chlorure donne ici un phénomène analogue à celui que nous avons signalé pour le sel correspondant d'alumine.

Prismes verts, transparents, souvent maclés et présentant des extinctions obliques.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2Cr^2O^3, 3KO, 3AsO^5$.
AsO^5.......	53,76	53,45	53,99
Cr^2O^3......	24,33	24,19	23,94
KO.........	21,70	21,60	22,07
	99,79	99,24	100,00

Arséniate de chrome et de soude

$2Cr^2O^3, 3NaO, 3AsO^5$.

Il prend naissance dans les mêmes conditions que le sel précédent, quand on substitue les sels de soude à ceux de potasse.

Dodécaèdres rhomboïdaux, transparents, d'un beau vert émeraude.

	Trouvé.		Calculé pour $2Cr^2O^3, 3NaO, 3AsO^5$.
	I.	II.	
AsO^5	58,06	58,58	58,38
Cr^2O^3	25,46	25,76	25,89
NaO	»	»	15,73
			100,00

VIII. — Fer.

Analyse. — Nous avons employé les deux méthodes suivantes :

I. On dissout la matière dans le moins possible d'acide chlorhydrique dilué et on ajoute, à l'ébullition, de l'acétate de soude en léger excès. Il se fait un précipité renfermant la totalité du fer avec une certaine quantité d'acide arsénique : la liqueur filtrée ne doit plus précipiter par l'ammoniaque. Dans le liquide filtré on dose l'excès d'acide arsénique par la liqueur magnésienne. Quant au précipité, après l'avoir séché et calciné modérément, on le traite au rouge par le soufre dans un courant d'hydrogène, comme nous l'avons indiqué avec détails dans l'analyse des composés d'aluminium. Le fer se retrouve ici à l'état de sulfure FeS.

La précipitation de l'acide arsénique par l'acétate de soude en présence du sesquioxyde de fer est, on le voit, une application à cet acide d'un procédé semblable servant au dosage de l'acide phosphorique. On sait aussi que Berthier a mis à profit l'insolubilité dans l'ammoniaque d'un arséniate basique de fer pour donner un procédé de dosage de l'acide arsénique.

II. On fond la substance avec un mélange de 4 parties de carbonate de soude et de potasse et de 1 partie de nitrate de potasse. On reprend par l'eau et dans le liquide filtré on dose l'acide arsénique. Quant au résidu, qui est formé

d'oxydes de fer renfermant des traces d'alcali, on le redissout dans l'acide chlorhydrique dilué et on précipite le fer par l'ammoniaque. Dans ce procédé, nous avons renoncé à doser la potasse, le mélange de sels de soude attaquant fort mal la substance à analyser.

Pyroarséniate de fer et de potasse

$Fe^2O^3, KO, 2AsO^5$.

On l'obtient quand on dissout environ 6 pour 100 de sesquioxyde de fer dans du métarséniate de potasse fondu. Par refroidissement très lent de la masse, on obtient des prismes presque incolores, transparents et agissant énergiquement sur la lumière polarisée. Ces cristaux appartiennent au système orthorhombique et présentent les facettes g_1 et h_1.

L'eau bouillante ne les altère pas, tandis que les acides étendus les dissolvent facilement.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $Fe^2O^3, KO, 2AsO^5$.
AsO^5	64,16	64,60	64,42
Fe^2O^3	22,38	22,58	22,41
KO	13,56	»	13,17
	100,10		100,00

Arséniate de fer et de potasse

$2Fe^2O^3, 3KO, 3AsO^5$.

Ce sel prend naissance dans l'action du sesquioxyde de fer sur le métarséniate de potasse additionné de $\frac{1}{5}$ de son poids de chlorure alcalin. Une plus forte proportion de chlorure entrave encore ici la cristallisation, le sel étant décomposé par le fondant.

Larges lamelles verdâtres et transparentes, dépolarisant énergiquement la lumière.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $2Fe^2O^3, 3KO, 3AsO^5$.
AsO^5	53,06	53,52	53,40
Fe^2O^3	25,18	24,98	24,77
KO	21,51	»	21,83
	99,75		100,00

Pyroarséniate de fer et de soude

$Fe^2O^3, NaO, 2AsO^5$.

Ce pyroarséniate s'obtient dans les mêmes conditions que le sel Fe^2O^3, KO, $2AsO^5$, quand on substitue le métarséniate de soude à celui de potasse.

Prismes transparents, verdâtres, présentant des extinctions à 30° de l'axe d'allongement. Ils appartiennent au système clinorhombique et sont isomorphes du sel correspondant de potasse.

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $Fe^2O^3, NaO, 2AsO^5$.
AsO^5	67,20	67,68	67,45
Fe^2O^3	23,60	23,55	23,46
NaO	»	»	9,09
			100,00

Arséniate de fer et de soude

$2Fe^2O^3, 3NaO, 3AsO^5$.

Longs prismes verdâtres et transparents, brisés aux extrémités, qu'on obtient dans des conditions semblables à celles qui ont donné naissance au sel correspondant de potasse. Les cristaux présentent des extinctions à 25° de l'arête d'allongement et appartiennent probablement au système clinorhombique.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2Fe^2O^3, 3NaO, 3AsO^5$.
AsO^5	57,29	57,58	57,69
Fe^2O^3	26,93	25,65	26,76
NaO........	»	»	15,55
			100,00

VIII. — Cuivre.

Analyse. — I. On dissout la matière dans l'acide chlorhydrique dilué, et on précipite l'acide arsénique par la liqueur magnésienne en présence d'acide tartrique. Le liquide filtré étant ensuite évaporé pour chasser l'excès d'ammoniaque, on ajoute de l'acide chlorhydrique en léger excès, puis du bisulfite de soude pour ramener le cuivre à l'état de sous-sel. On précipite ce métal à l'état de sulfocyanate, qu'on transforme en sulfure par calcination avec du soufre. La potasse est dosée finalement par le procédé ordinaire.

II. On fond la substance avec un mélange de 3 parties de carbonate de soude et de potasse et de 1 partie de nitrate de potasse. On reprend par l'eau et dans le liquide filtré, on dose l'acide arsénique par la méthode ordinaire. Quant au résidu, on le redissout dans l'acide chlorhydrique dilué et l'on en précipite le cuivre par la potasse à l'ébullition.

Arséniate de cuivre et de potasse
$8CuO, KO, 3AsO^5$.

Ce sel se forme quand on dissout environ 10 pour 100 d'oxyde de cuivre dans du métarséniate de potasse fondu et qu'on abandonne longtemps la masse à une température voisine de celle de sa fusion.

Il forme des prismes aplatis, d'un bleu verdâtre, dépolarisant énergiquement la lumière et présentant des extinctions obliques. Les acides étendus les dissolvent rapidement.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$8CuO, KO, 3AsO^5$.
AsO^5.......	49,33	48,91	48,62
CuO........	44,48	44,55	44,76
KO.........	6,78	»	6,62
	100,59		100,00

Arséniate de cuivre et de potasse

$2CuO, KO, AsO^5$.

Prismes bleu verdâtre, transparents, à extinctions obliques, qui prennent naissance dans l'action de l'oxyde de cuivre sur le métarséniate de potasse, additionné d'une petite quantité de chlorure alcalin.

Ces cristaux sont légèrement solubles dans l'ammoniaque étendue et très solubles dans les acides.

L'arséniate de cuivre et de potasse se produit encore quand on opère avec les autres arséniates de potasse, mais la cristallisation est un peu moins nette, ce sel étant plus fusible que le fondant.

Cependant il se produit ici un phénomène qui mérite d'être signalé. Comme on opère en présence d'une assez grande quantité de chlorure alcalin, il arrive que celui-ci réagit au rouge sur l'oxyde de cuivre pour donner de la potasse et du chlorure de cuivre. On voit en effet la flamme prendre une coloration verte par suite de la volatilité de ce dernier sel. Le chlorure de cuivre, étant en excès, n'est pas totalement décomposé par l'arséniate alcalin; quand on reprend par l'eau, l'alcali formé réagit sur le chlorure de cuivre pour donner de l'oxyde de cuivre hydraté, qu'on sépare par lévigation des cristaux de l'arséniate précédent.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2CuO, KO, AsO^5$.
AsO^5.......	47,33	47,21	47,64
CuO........	33,21	33,33	32,89
KO.........	19,03	»	19,47
	99,57		100,00

Arséniate de cuivre et de soude

$2CuO, NaO, AsO^5$.

Prismes verdâtres et transparents, à extinctions obliques, que l'on obtient en dissolvant 7 à 8 pour 100 d'oxyde de cuivre dans du métarséniate de soude fondu à basse température.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$2CuO, NaO, AsO^5$.
AsO^5	51,28	50,68	51,02
CuO	35,76	35,51	35,22
NaO	»	»	13,76
			100,00

Arséniate de cuivre et de soude

$3CuO, 3NaO, 2AsO^5$.

Il se produit quand on sature d'oxyde de cuivre l'un quelconque des arséniates de soude additionné de chlorure alcalin.

Prismes bleus, transparents, présentant des extinctions obliques, et très solubles dans les acides étendus.

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$3CuO, 3NaO, 2AsO^5$.
AsO^5	52,48	51,84	52,01
CuO	27,24	27,10	26,91
NaO	»	»	21,08
			100,00

TROISIÈME PARTIE.

ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES ARSÉNIATES PRÉCÉDENTS.

Nous terminerons notre Travail par l'étude de quelques propriétés générales des arséniates précédents et, à ce point

de vue, nous examinerons successivement sur eux l'action de : 1° l'eau, 2° la chaleur, 3° l'hydrogène, 4° l'oxyde de carbone. Ce sont les principales réactions qu'il nous a paru intéressant de signaler.

I. — Action de l'eau.

Solubilité. — Nous savons déjà que les arséniates alcalins sont seuls solubles et nous avons profité de l'insolubilité des autres pour les séparer des premiers. Cependant l'insolubilité des arséniates métalliques n'est pas toujours absolue et quelques-uns, comme l'arséniate tribarytique, sont légèrement solubles. Ce sel; en effet, traité par une grande quantité d'eau froide, communique à celle-ci la propriété de précipiter par les réactifs de la baryte et de l'acide arsénique, et c'est bien une simple dissolution et non une décomposition, car, si l'on évapore le liquide, on trouve pour le résidu la composition du sel primitif.

Décomposition. — L'eau froide n'exerce guère d'action décomposante que sur quelques pyroarséniates simples. Cette action, assez marquée pour les sels alcalino-terreux, l'est à peine pour ceux de manganèse, de zinc et de cadmium. Quant aux pyroarséniates d'alumine et de chrome, ils résistent à cette décomposition. Nous avons déjà signalé que les produits d'altération présentaient la même composition que lorsqu'ils ne sont pas altérés, avec cette seule différence, qu'ils renferment plusieurs équivalents d'eau en plus. Cette action de l'eau n'est donc pas, à proprement parler, un phénomène de décomposition, mais bien une hydratation qui tend à transformer le sel primitif en un corps identique à celui que l'on obtient par voie humide, en précipitant l'arséniate de soude par un sel soluble.

La proportion d'eau a été calculée par la perte de poids du produit au rouge sombre, et c'est ainsi que l'on peut

constater que les pyroarséniates de baryte et de chaux altérés renferment six équivalents d'eau.

L'eau bouillante agit sur les pyroarséniates précédents avec bien plus de rapidité que l'eau froide, mais il se produit, en outre, ici un véritable phénomène de décomposition qui transforme le sel primitif en sel monobasique et sel tribasique. Pour s'en convaincre, il suffit de traiter, à plusieurs reprises le pyroarséniate de baryte par de l'eau bouillante. On obtient un résidu de composition $3BaO, AsO^5$ et un liquide qui, évaporé à sec et calciné, donne le sel BaO, AsO^5 (1).

Les arséniates métalliques, à base d'alcali, résistent en général très bien à l'action de l'eau bouillante.

II. — Action de la chaleur.

Fusibilité. — Les métarséniates de potasse et de soude sont fusibles au rouge sombre, le pyroarséniate de soude l'est difficilement, tandis que les autres arséniates alcalins ne le sont plus, même au rouge vif. Quant aux arséniates métalliques, ils sont presque tous infusibles, quoique cependant ceux de cuivre et de plomb paraissent légèrement fusibles.

Décomposition. — Pour étudier la décomposition des arséniates anhydres sous l'influence de la chaleur, nous les avons chauffés dans une nacelle placée à l'intérieur d'un tube de verre ou de porcelaine, balayé par un courant lent d'un gaz inerte, l'azote. On constatait la présence de l'oxygène dans les gaz recueillis sur le mercure, au moyen de l'acide pyrogallique et de la potasse.

Les arséniates alcalins ne sont pas décomposés par la chaleur au rouge sombre. Au rouge vif, vers 1000°, on

(1) Schieffer avait déjà signalé un fait analogue pour la décomposition de certains arséniates alcalino-terreux en sel acide et sel basique.

constate un dégagement d'oxygène, avec transport d'acide arsénieux dans les parties froides du tube. Si la température est suffisamment prolongée, on obtient de la soude ne contenant plus que fort peu d'acide arsénieux. Cette soude caustique attaque énergiquement les vases dans lesquels on opère; on peut donc supposer que la silice introduite dans ces conditions contribue pour une part à l'élimination de l'acide arsénieux.

L'arséniate de chaux est également décomposé au rouge vif, avec dégagement d'oxygène, transport d'acide arsénieux et formation de chaux vive, ne contenant plus que des traces d'arsenic.

Les autres arséniates commencent à se décomposer, en général, au rouge sombre. L'arséniate de manganèse, au rouge vif (1000°) prolongé pendant plusieurs heures, abandonne de l'acide arsénieux, et il reste dans la nacelle, qui est fortement attaquée, de l'oxyde rouge de manganèse. Dans les opérations où nous avions chauffé le plus fortement possible, vers 1100°, l'oxyde de manganèse formait avec la couverte un vernis contenant environ 50 pour 100 de silice, sans arsenic.

L'arséniate de cobalt se décompose dans les mêmes conditions, en oxygène, acide arsénieux, protoxyde de cobalt d'un vert sombre.

Les arséniates mixtes, contenant à la fois de l'alcali et un oxyde métallique, sont plus difficilement décomposables par la chaleur que les arséniates métalliques simples correspondants. Ainsi l'arséniate $2NiO, KO, AsO^5$ ne se décompose pas au rouge sombre et, au rouge vif prolongé, donne de l'oxygène et de l'acide arsénieux, avec un résidu très alcalin, formé d'un mélange d'oxyde vert de nickel et de potasse caustique, renfermant des traces d'acide arsénieux; en reprenant par l'eau, on isole l'oxyde de nickel.

La décomposition par la chaleur de l'arséniate ammoniaco-magnésien était intéressante à étudier à cause de ses

applications analytiques. Nous avons étudié cette réaction en opérant la décomposition dans un tube de verre relié à un appareil à faire le vide. A basse température, on obtient un dégagement d'eau et d'ammoniaque; au voisinage du rouge sombre, on recueille de l'azote pur sans trace d'oxygène et on observe un enduit d'acide arsénieux dans les parties froides de l'appareil. Le résidu renferme la plus grande partie de l'acide arsénique combinée à la magnésie. L'ammoniaque agit donc sur une portion de l'acide arsénique en donnant de l'acide arsénieux et de l'azote.

Quand on opère en présence d'un courant d'oxygène, la décomposition se fait presque uniquement sans réduction. Cependant, si on lave avec de l'eau acidulée les parties froides du tube, on constate presque toujours des traces d'acide arsénieux. Il résulte de ceci que la calcination de l'arséniate ammoniaco-magnésien, même en présence d'un courant d'oxygène, peut donner lieu à des erreurs en analyse, ce que nous avons déjà signalé plus haut, dans le dosage de l'acide arsénique.

Pour compléter ces résultats, nous avons étudié accessoirement l'action de la chaleur sur l'arséniate d'ammoniaque : il se décompose bien au-dessous du rouge, en dégageant de l'eau et de l'ammoniaque; si l'on porte peu à peu la température au rouge sombre, quand le dégagement de vapeur d'eau tend à cesser, on constate un transport d'acide arsénieux et un dégagement d'azote. Il reste comme résidu de l'acide arsénique, constituant à peu près les trois quarts de l'acide arsénique total. On voit que, dans ce cas particulier, l'ammoniaque a réduit une partie de l'acide arsénique en donnant de l'acide arsénieux, de l'eau et de l'azote : nous n'avons pas constaté la présence d'arsenic libre. Ceci tendrait à démontrer que l'attaque si rapide des creusets de platine, quand on calcine l'arséniate d'ammoniaque, est due à l'action réductrice des gaz du foyer.

III. — Action de l'hydrogène.

Nous avons cherché à déterminer l'action de l'hydrogène sur les arséniates précédents, en opérant dans les conditions suivantes : on faisait passer un courant d'hydrogène sec, purifié au préalable par des solutions alcaline et acide de permanganate de potasse, de manière à le débarrasser de toute trace d'arsenic, sur une quantité pesée de l'arséniate à étudier, placé dans une nacelle de porcelaine, dans un tube chauffé à des températures variables, du rouge très sombre au rouge vif.

Il se dégageait, généralement au début, une grande quantité de vapeur d'eau, pendant un temps variable, suivant le sel sur lequel on opérait. On continuait à chauffer en élevant progressivement la température, jusqu'à cessation de dégagement de vapeur d'eau, et l'on maintenait quelque temps encore la température : le refroidissement avait lieu dans le courant d'hydrogène.

L'excès d'hydrogène se dégageant du tube contenait de l'arsenic, dû soit à la formation d'hydrogène arsénié, soit à l'entraînement d'une partie de l'arsenic.

Voici les résultats auxquels nous sommes arrivé. Nous diviserons le sujet ainsi qu'il suit :

I. *Arséniates dont l'oxyde est irréductible par l'hydrogène.* — Nous avons pris comme types les arséniates de soude, de chaux et de manganèse.

1. L'arséniate de soude AsO^5,NaO commence à être décomposé par l'hydrogène dès qu'il est fondu, c'est-à-dire au rouge naissant, en dégageant de l'arsenic métallique et de la vapeur d'eau ; mais, à cette température, la décomposition est très limitée ; si on élève la température au rouge vif, la décomposition s'accélère, et, après quelques heures de chauffe, on constate que l'arséniate est transformé en soude caustique, ne renfermant plus que des traces d'ar-

senic. Ce dernier existe à l'état métallique sur les parties froides du tube.

2. L'arséniate de chaux $AsO^5, 2CaO$ se décompose aussi très lentement au rouge, en perdant de l'arsenic et élimination d'eau, en donnant au rouge vif de la chaux anhydre.

3. L'arséniate de manganèse se décompose au rouge naissant, avec volatilisation d'arsenic, et au rouge vif, vers 1000°, la décomposition est totale : il ne reste plus dans la nacelle que du protoxyde de manganèse, d'une belle couleur verte.

II. *Arséniates dont l'oxyde est réductible par l'hydrogène.* — Nous avons pris comme types les arséniates de cobalt et de plomb.

1. L'arséniate de cobalt se réduit facilement au rouge sombre, vers 600°, avec dégagement d'acide arsénieux, qui se condense sur les parties froides du tube. La température est ici suffisamment basse pour que l'acide arsénieux ne soit pas réduit. La décomposition n'est cependant pas totale, et tend vers la production d'un arséniure $AsCo^3$.

2. L'arséniate de plomb se réduit au-dessous du rouge, vers 500° en donnant de l'acide arsénieux, de l'arsenic, et du plomb métallique. Sa facile fusibilité entrave un peu l'action de l'hydrogène.

III. *Arséniates mixtes.* — Les arséniates mixtes, à base d'alcali et d'oxyde métallique, sont plus difficilement réductibles que les arséniates simples correspondants.

1. L'arséniate $2NiO, KO, AsO^5$, pris comme type, se décompose au rouge avec dépôt d'arsenic, et le résidu très alcalin étant repris par l'eau, on obtient une dissolution formée de potasse contenant un peu d'arsénite de potasse et une partie noire insoluble qui est formée par un arséniure de nickel, $AsNi^3$.

2. L'arséniate de cuivre $8CuO, KO, 3AsO^5$ est réduit à température basse, vers 550°, en donnant de l'acide arsé-

nieux, de la potasse et du cuivre métallique, lequel contient toujours une petite quantité d'arsenic.

3. L'arséniate de fer $Fe^2O^3, KO, 2AsO^5$ se réduit au rouge sombre vers 600°, avec dégagement d'acide arsénieux, mêlé d'arsenic, et formation de fer métallique et de potasse.

IV. — Action de l'oxyde de carbone.

Pour compléter ces résultats, nous avons étudié l'action de l'oxyde de carbone. Nous avons fait passer lentement un courant de ce gaz sec et bien dépouillé d'acide carbonique, sur quelques-uns des arséniates qui précèdent.

L'arséniate de soude commence à se décomposer vers le rouge clair (850°), c'est-à-dire à une température un peu supérieure à celle du début de la décomposition dans l'hydrogène; mais, au rouge vif, la décomposition s'accélère; elle est alors plus rapide que dans l'hydrogène.

L'arséniate de manganèse se comporte dans l'oxyde de carbone comme dans l'hydrogène : à une température suffisamment élevée, la décomposition est totale; on trouve dans le tube un dépôt d'arsenic et dans la nacelle un résidu de protoxyde de manganèse d'un vert un peu plus foncé que celui obtenu dans l'hydrogène.

L'arséniate de cobalt donne de l'acide arsénieux, avec production d'un arséniure mal défini, dont la formule semble voisine de $AsCo^4$.

L'arséniate de cuivre se réduit avec déplacement d'acide arsénieux, à une température un peu supérieure à celle où la réduction commence dans l'hydrogène, mais elle ne tarde pas à devenir plus rapide; nous avons là un phénomène analogue à celui que nous avons constaté dans l'action de l'oxyde de carbone sur l'arséniate de soude. Le résidu est formé de cuivre contenant environ 8 pour 100 d'arsenic, ce qui correspondrait à $Cu^{30}As$; c'est probablement un mélange de cuivre et d'un arséniure de cuivre.

CONCLUSIONS.

En résumé, la méthode qui consiste à dissoudre les oxydes métalliques dans les arséniates alcalins en fusion, en présence ou non de chlorure alcalin, nous a permis d'obtenir un certain nombre d'arséniates anhydres cristallisés.

Les pyroarséniates s'obtiennent toujours en partant des métarséniates de potasse ou de soude; quant aux orthoarséniates, ils prennent généralement naissance quand on opère avec les pyro ou orthoarséniates alcalins.

Au point de vue de l'analogie qu'ont présentée entre eux les métaux étudiés, on peut les diviser en quatre séries : 1° les métaux alcalino-terreux et le plomb; 2° les métaux appartenant à la série magnésienne; 3° le groupe des sesquioxydes et, enfin, 4° le cuivre.

I. Les métaux alcalino-terreux et le plomb se distinguent nettement des autres par la formation facile de chloroarséniates. Nous avons vu que les proportions d'arséniate alcalin formant une limite inférieure, nécessaire à éviter la formation de ces composés chlorés, allait en croissant du baryum au plomb.

Si, d'autre part, nous considérons les composés que nous avons obtenus avec ces métaux, nous voyons que le baryum avait une tendance à donner des composés simples, tandis que le calcium donne surtout des composés doubles. Quant au strontium, il sert d'intermédiaire à ces deux métaux. Le plomb, lui, se rapproche tantôt du baryum par la formation du pyroarséniate $2PbO, AsO^5$, au moyen du métarséniate de soude, tantôt du calcium par la formation du sel double $4PbO, 2NaO, 3AsO^5$, au moyen de ce même arséniate alcalin.

II. L'action des oxydes de la série magnésienne sur les arséniates de soude peut nous servir à diviser, en deux groupes, les métaux de cette série : l'un, comprenant le

magnésium, le zinc et le nickel, donne toujours comme produit ultime l'arséniate $2MO, NaO, AsO^5$, tandis que l'autre comprenant le manganèse, le cadmium et le cobalt donne un arséniate moins riche en oxyde, de composition $MO, 2NaO, AsO^5$. Chaque terme d'une série présente cependant d'assez grandes analogies avec le terme correspondant de l'autre série pour qu'il soit impossible de séparer ces métaux. Ainsi le magnésium et le manganèse sont les seuls qui donnent des produits chlorés, et ils établissent ainsi le passage de ce second groupe au groupe précédent. Le zinc et le cadmium d'une part, le nickel et le cobalt d'autre part, nous ont donné souvent des produits de même apparence cristalline et de même composition.

III. L'aluminium, le chrome et le fer forment une série très homogène, caractérisée par l'identité ou l'isomorphisme des produits que l'on obtient avec les arséniates de potasse et de soude. C'est le magnésium qui sert de lien ici entre ce groupe et le précédent; il se conduit aussi de la même façon, mais il s'en distingue nettement en ce qu'il peut donner des produits chlorés, comme nous l'avons vu.

IV. Quant au cuivre, nous sommes obligé d'en faire un groupe à part, où rentrent probablement d'autres métaux non étudiés. La formation des arséniates $8MO, KO, 3AsO^5$ et $3MO, 3NaO, 2AsO^5$, que nous n'avons observée qu'avec lui, l'éloignent des autres groupes. Il ne se rapproche du plomb, du zinc et du fer, que par la formation de l'arséniate $2MO, NaO, AsO^5$.

Nous avons terminé notre travail, comme nous l'avons vu, par l'étude de quelques propriétés générales des arséniates anhydres.

Cette étude nous a signalé un fait important : la production d'arséniures par réduction ménagée des arséniates par l'hydrogène ou l'oxyde de carbone.

Enfin, dans la partie analytique de ce travail, nous avons

été amené à étudier de nouvelles méthodes de séparation de l'acide arsénique de quelques métaux.

C'est ainsi que nous avons appliqué : 1° aux métaux alcalino-terreux un procédé fondé sur l'insolubilité dans les sels ammionacaux d'arséniates doubles à base d'ammoniaque; 2° à l'aluminium et au fer, une méthode reposant sur la précipitation d'arséniate basique de sesquioxydes en présence de l'acide acétique.

Ces méthodes analytiques nous ont donné d'assez bons résultats, dans l'analyse des combinaisons relativement simples que nous avons obtenues, pour que nous n'hésitions pas à en faire usage concurremment avec d'autres méthodes pour servir de contrôle.

SUR LA COEXISTENCE DU POUVOIR DIÉLECTRIQUE ET DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTROLYTIQUE;

Par M. E. BOUTY.

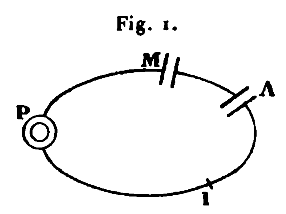
1. Beaucoup de corps isolants à froid deviennent des électrolytes à une température suffisamment élevée. Comment s'opère la transition? Y a-t-il, à partir d'une certaine température, coexistence du pouvoir diélectrique et de la conductibilité électrolytique et quels en sont les effets? Telles sont les questions que je me suis posées et qui m'ont amené à entreprendre le présent travail.

2. Les appareils et les méthodes que j'ai employés sont les mêmes qui m'ont déjà servi dans l'étude des propriétés diélectriques du mica (1), ce qui me permettra d'être très bref. Le circuit d'une pile P (*fig.* 1) de force électromo-

(1) *Étude des propriétés diélectriques du mica* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXIV, p. 394).

trice E constante et de faible résistance contient : 1° l'appareil A (condensateur ou auge électrolytique) que l'on veut étudier ; 2° un microfarad auxiliaire M ; 3° un appa-

Fig. 1.



reil interrupteur I qui permet de fermer le circuit pendant des temps t connus, très courts et variables à volonté.

Supposons d'abord que A est une auge électrolytique de capacité électrostatique négligeable. La charge Q emmagasinée par le microfarad est la quantité d'électricité débitée pendant le temps t, *à travers l'auge,* par les forces électromotrices existant dans le circuit.

Supposons, en second lieu, que A est un condensateur parfait, par exemple un condensateur à lame d'air ; la charge Q emmagasinée par le microfarad, égale à la charge statique reçue par A, représente encore la quantité d'électricité débitée pendant le temps t par les forces électromotrices existant dans le circuit. Cette propriété est donc générale et s'étend au cas où A est un condensateur imparfait qui reçoit une certaine charge électrique et débite en même temps une certaine quantité d'électricité transmise par conductibilité à travers sa masse.

Pour mesurer la charge Q du microfarad il suffit, une fois le circuit interrompu en I, de décharger le microfarad sur un électromètre capillaire étalonné à cet effet.

Dans mes expériences, la charge Q est toujours assez faible pour que la différence de potentiel correspondante entre les armatures du microfarad ne soit qu'une fraction *négligeable* de la force électromotrice E de la pile.

3. L'interrupteur I, que j'ai décrit dans mon précédent Mémoire [1], est constitué par un pendule de torsion horizontal portant un fil de platine recourbé en ⊓ dont les extrémités affleurent des coupelles à mercure; l'une de celles-ci peut être déplacée à l'aide d'une vis micrométrique, de manière à régler la durée du contact.

Il n'est pas indispensable de connaître avec une très grande précision la durée d'oscillation du pendule, mais il importe que l'unité de temps employée soit bien invariable. A cet effet, le pendule, écarté toujours d'un même angle (de 20° environ), est mis en liberté par le jeu d'un électro-aimant dont la règle de fer du pendule touche une seule branche; de plus, l'on n'utilise que la première oscillation qui, dans ces conditions, est presque absolument plane. Le support des coupelles est bien indépendant de celui du pendule, ce qui supprime les oscillations du liquide. Cependant on ne peut éviter que les pointes de platine, en labourant le mercure des coupelles, ne provoquent un bourrelet qui prolonge le contact au delà de la position où il cesserait, si le mercure était supposé rigide: ces faux contacts comportent une petite irrégularité absolument irréductible ; les erreurs qu'elle entraîne sont, comme on le verra, de l'ordre du vingtième de tour de la vis micrométrique ou du *dix-millième de seconde*.

CHAPITRE PREMIER.

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES.

4. Voici, au sujet de la précision que comporte l'emploi du pendule, une expérience type encore instructive à d'autres égards. L'appareil A est une lame de mica argentée, la pile P un grand élément Daniell récemment monté; les charges Q, reçues par le microfarad, sont

---

(1) *Loc. cit.*, p. 401.

évaluées en divisions du micromètre de l'électromètre capillaire :

Durée d'oscillation	$1^s,38$
Angle d'écart	$20°,9'$
Vitesse maximum des pointes au voisinage de la position d'équilibre	$63^{cm},8$
Pas de la vis	$0^{cm},1142$
Valeur en temps d'un tour de vis	$0^s,00179$

Lecture de la vis *l*.	Q.							
0	32							
0,50	0							
0,25	32							
0,30	0							
0,25	32							
0,30	0							
0,25	32							
0,28	0							
0,25	0							
0,20	32							
0,25	32							
0,275	31	21	0	30	31	0	31	0	0
0,225	0	0	»	»	»	»	»	»	»

On voit que, dans quatre mesures consécutives, un déplacement de la vis de $\frac{1}{20}$ de tour (de 0,25 à 0,30) suffit pour qu'on passe de la charge maximum 32 à 0 ; plus tard, le crachement de la gouttelette de mercure arrachée aux coupelles à chaque passage du pendule déplace un peu l'origine du contact, qui, à la fin de l'expérience, a reculé de $\frac{7}{100}$ à $\frac{8}{100}$ de tour.

5. La série de mesures relative à la lecture 0,275 de la tête de la vis est particulièrement intéressante. On est sur la limite même des contacts et l'on trouve indifféremment 0, ou un nombre peu inférieur au maximum 32 ; une seule fois ce nombre (21) s'en écarte de plus de $\frac{1}{16}$. La

charge du condensateur est donc pratiquement complète en moins de $0^s,0001$ (¹).

6. Nous venons de voir comment se comporte un condensateur parfait placé en A dans le circuit d'une pile constante (*fig.* 1). Voyons comment se comportera une auge électrolytique de capacité électrostatique négligeable et de résistance r très grande. Nous supposons que les deux électrodes sont identiques et qu'au début de l'expérience il n'existe entre elles aucune force électromotrice.

Pour réaliser ces conditions, je forme l'auge électrolytique de deux cuvettes isolantes contenant chacune une des électrodes et reliées par un gros siphon ; le liquide est de l'eau distillée. Ce système est fermé sur lui-même pendant très longtemps avant le début des mesures.

Première expérience. — Les électrodes sont des lames de laiton de 1^{dq} de surface. 1 élément Daniell.

Lecture l de la vis.	Q observé.	Q calculé.	Différence.
0...........	0	0	»
1...........	7,4	8,00	+ 0,60
2...........	17,2	17,38	+ 0,18
3...........	27,9	26,76	— 1,14
4...........	36,2	36,14	— 0,06
5...........	44,8	45,52	+ 0,64

L'origine moyenne des contacts a été fixée à la lecture

(¹) Ce résultat, très important pour ce qui va suivre, est bien d'accord avec la formule

$$Q = CE\left(1 - e^{-\frac{t}{CR}}\right), \tag{1}$$

qui convient à la charge d'un condensateur de capacité C dans le circuit d'une pile de force électromotrice E, quand on suppose la résistance R très faible ; mais, pratiquement, la résistance d'un contact à mercure varie de ∞ à ∞ en passant par une valeur minimum variable avec t et qui, pour les contacts les plus courts, peut demeurer très forte, d'où la nécessité de ces expériences préliminaires.

0,2. Les valeurs calculées de Q correspondent à la formule

$$Q = 0,5 + 9,38(l - 0,2) = 0,5 + 9,38t,$$

en prenant pour unité de temps la durée correspondant à un tour de vis.

Deuxième expérience. — Les lames de laiton sont remplacées par de simples fils de cuivre de $0^{mm},75$ de diamètre, recouverts de gutta-percha et dénudés à leurs extrémités, plongeant dans les cuvettes, sur une longueur de 2^{cm}. (Surface de chaque électrode : $0^{cmq},45$.)

	Q		
l.	observé.	calculé.	Différence.
0...........	0	0	»
1...........	3,5	3,1	— 0,4
2...........	5,0	6,2	+ 1,2
3...........	7,5	9,3	+ 1,8
5...........	16,0	15,5	— 0,5
6...........	19,0	18,6	— 0,4
9...........	28,0	27,9	— 0,1
10...........	30,5	31,0	+ 0,5
12...........	36,5	37,2	+ 0,8
15...........	47,0	46,5	— 0,5

L'origine des contacts correspond à la lecture 0,

$$Q = 3,1t.$$

Troisième expérience. — Les fils précédents ont été coupés avec des ciseaux de manière à n'offrir d'autre surface en contact avec l'électrolyte que leur tranche vive d'environ $\frac{1}{3}$ de millimètre carré.

	Q		
l.	observé.	calculé.	Différence.
0...........	0	0	»
2...........	3,0	2,85	— 0,15
3...........	5,75	4,70	— 1,05
4...........	7,5	6,55	— 0,95

t.	Q observé.	Q calculé.	Différence.
6...........	11,2	10,25	— 0,95
7...........	13,0	12,10	— 0,90
9...........	16,75	15,80	— 0,95
11...........	18,75	19,50	+ 0,75
13...........	23,0	23,20	+ 0,20
15...........	27,0	26,90	— 0,10
17	31,25	32,45	— 1,20

L'origine des contacts est à 0,42,

$$Q = 1,85\,t.$$

Quatrième expérience. — L'auge électrolytique est un électromètre capillaire. 3 Daniell.

t.	Q observé.	Q calculé.	Différence.
0...........	0	0	»
1...........	2,5	2,05	— 0,45
2...........	6,5	6,60	+ 0,1
3...........	11,0	11,15	+ 0,15
4...........	15,5	15,70	+ 0,20
6...........	24,5	24,80	+ 0,30
8...........	34,0	33,90	— 0,100
10...........	43,0	43,0	0,00

Le 0 du contact est à 0,55,

$$Q = 4,55\,t.$$

Dans ces diverses expériences, la quantité d'électricité écoulée dans une durée qui a atteint au plus 17 tours de vis (soit $0^s,03$ environ) est proportionnelle au temps. *L'auge n'a pas de capacité électrostatique sensible,* sauf dans la première expérience avec les larges électrodes où l'on attribue à cette capacité la valeur très faible 0,5.

Il est aisé de se rendre compte de ces résultats. Dans un temps très court par rapport au dix-millième de seconde, les électrodes sont portées par la pile à leur différence de

potentiel finale E, ce qui n'exige qu'une quantité d'électricité insignifiante ; après cela, l'auge est traversée par un courant régulier dont l'intensité, partant de $\frac{E}{r}$, ne diminue ensuite que très lentement en vertu de la polarisation des électrodes ; les expériences précédentes montrent que *cette polarisation au bout de* $0^s,03$ *est encore tout à fait insensible*, même dans le cas de l'électromètre capillaire. La charge Q débitée par une auge électrolytique très résistante a donc pour expression pratique

$$Q = \frac{E}{r} t. \tag{2}$$

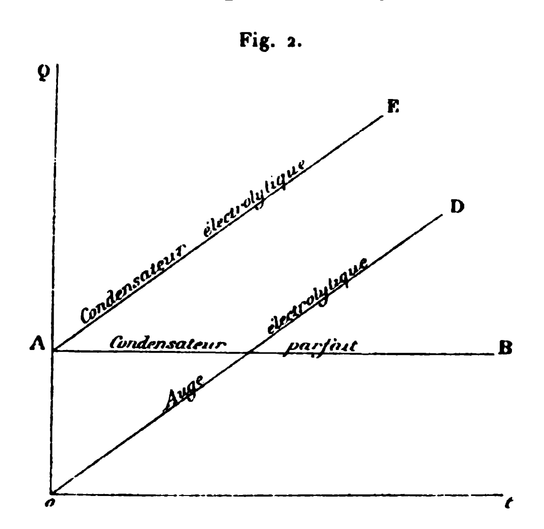
C'est sans doute ici le lieu d'insister sur une distinction capitale entre une capacité électrostatique comme celle d'un condensateur parfait et une capacité de polarisation. On peut comparer la première à un abîme ouvert : l'électricité s'y précipite sans rencontrer d'obstacle ; une capacité de polarisation est comparable à un réservoir muni d'une valve d'admission : en rétrécissant assez l'orifice de la valve (c'est-à-dire en augmentant la résistance propre de l'auge), on restreint le débit à une valeur aussi faible que l'on veut *et tout à fait indépendante de la capacité du réservoir*. C'est ainsi que, dans la première expérience (larges électrodes de laiton), où la capacité électrostatique est évaluée à 0,5, la capacité de polarisation, mesurée avec la même unité, se chiffrerait par millions.

6. Pour mieux graver dans l'esprit ces faits fondamentaux, portons en abscisses les temps t, en ordonnées les charges Q emmagasinées par le microfarad. Dans le cas d'un condensateur parfait, on aura pratiquement une portion de droite AB parallèle à l'axe des abscisses (*fig.* 2) ; et pour une auge électrolytique sans capacité électrostatique, une droite OD passant par l'origine.

7. Supposons maintenant qu'on place en A (*fig.* 1) un

condensateur parfait mis en dérivation sur une auge électrolytique sans capacité électrostatique et de très grande résistance r; en un temps moindre que $0^s,0001$ le con-

Fig. 2.



densateur recevra et conservera ensuite la charge CE, tandis que l'auge débitera régulièrement $\frac{E}{r}t$. La charge Q emmagasinée par le microfarad sera donc

$$Q = CE + \frac{E}{r}t = \frac{E}{r}(Cr + t); \tag{3}$$

elle sera représentée par la portion de droite AE parallèle à OD (*fig.* 2).

Il est naturel de supposer que les choses se passeront de même si le condensateur et l'auge électrolytique sont confondus, c'est-à-dire si la lame qui sépare les armatures du condensateur jouit en même temps du pouvoir diélectrique et d'une certaine conductibilité électrolytique qui se superposent sans se modifier réciproquement. [Condensateur électrolytique (*fig.* 2).]

Voyons ce que répond, à cet égard, l'expérience.

8. Un condensateur de 63^{cmq} de surface est formé par deux disques de fer bien plans séparés par de très petites cales de mica et serrés l'un contre l'autre par des vis de fer isolées par du mica et placées en regard des cales. Le système est plongé dans un mélange de 19 parties en poids de benzine et de 1 partie d'alcool absolu. Pile de 8 éléments Daniell.

Lecture l de la vis.	Q observé.	Q calculé.	Différence.
0	0	0	0
0,5.........	23,25	23,6	+ 0,35
1	29,0	27,5	— 1,5
2	35,5	35,3	— 0,2
3	42,37	43,1	+ 0,78
3,5.........	47,25	47,0	— 0,25

Le 0 du contact correspond à la lecture 0,05 et les valeurs de Q sont reliées au temps t par la formule linéaire

$$Q = 20,09 + 7,8\,t.$$

La charge Q rapportée à une durée nulle a, comme on voit, une valeur finie.

Nos prévisions se trouvant vérifiées d'une manière générale, il y a lieu de soumettre les phénomènes à une étude systématique plus détaillée.

CHAPITRE II.

CONSTANTES DIÉLECTRIQUES ET RÉSISTANCES SPÉCIFIQUES.

9. Après avoir constitué un condensateur à lame d'air et déterminé en unités du micromètre la charge q qu'il reçoit d'une pile de force électromotrice E, on étudie la variation avec le temps de la charge Q emmagasinée par le microfarad, quand on a remplacé l'air par la substance à la fois diélectrique et conductrice qu'il s'agit d'étudier. Soient c la capacité du condensateur à lame d'air, C la ca-

pacité initiale du condensateur à lame diélectrique et conductrice. On a, par des définitions,

$$(4) \qquad q = c\mathrm{E} = \frac{\mathrm{C}}{k}\mathrm{E}.$$

Nous avons vu qu'on a, d'autre part,

$$(3) \qquad \mathrm{Q} = \frac{\mathrm{E}}{r}(\mathrm{C}r + t).$$

Or, entre la capacité C d'un condensateur à lame diélectrique de forme quelconque et la résistance r d'une masse conductrice de même forme et de dimensions identiques, subsiste la relation (5),

$$(5) \qquad \mathrm{C}r = \frac{k\rho}{4\pi}.$$

Dans cette formule, ρ représente la résistance spécifique de la substance conductrice, *cette dernière étant évaluée dans le système d'unités électrostatique*. C et r doivent être exprimés dans un même système qui peut être indifféremment le système électrostatique ou le système électromagnétique.

En substituant à C sa valeur tirée de (5) dans les formules (4) et (3), elles deviennent

$$(6) \qquad q = \frac{\mathrm{E}}{r}\frac{\rho}{4\pi},$$

$$(7) \qquad \mathrm{Q} = \frac{\mathrm{E}}{r}\left(\frac{k\rho}{4\pi} + t\right),$$

d'où

$$(8) \qquad \frac{\mathrm{Q}}{q} = k + \frac{4\pi}{\rho}t.$$

Le second membre de (8) est indépendant de l'unité de charge adoptée, de la force électromotrice de la pile, de la forme et des dimensions du condensateur. Toutes ces

données peuvent être choisies par d'autres considérations, et les mesures de Q et de q détermineront à la fois k et ρ, la constante diélectrique et la résistance spécifique de la matière étudiée.

10. Pour que les expériences soient possibles, c'est-à-dire pour qu'elles fournissent *à la fois* des valeurs de k et de ρ suffisamment exactes, il est nécessaire que les deux termes du second membre de (8) soient du même ordre de grandeur. Les valeurs que l'on peut donner à t, limitées par la qualité de l'interrupteur, sont susceptibles de varier, dans mes expériences, de $0^s,0001$ à $0^s,03$. Le produit $\frac{k\rho}{4\pi} = T$, qui a les dimensions d'un temps, doit donc être compris entre des limites du même ordre, ce qui restreint singulièrement le choix des substances à étudier. Si T est trop petit, l'effet de la conductibilité domine au point de rendre la détermination de k illusoire ; s'il est trop grand, c'est ρ qui sera mal déterminé.

Les deux expériences suivantes marquent assez bien ces limites.

A. La première est relative à un échantillon de benzine pure fourni par MM. Poulenc. La moyenne de dix mesures de q, bien concordantes, avec 30 éléments Daniell, dans le circuit, a donné 28,51 divisions du micromètre.

Voici, d'autre part, les mesures correspondantes de Q et de l avec 15 éléments Daniell dans le circuit :

l.	Q observé.	Q calculé.	Différence.
2	33,5	33,1	− 0,4
4	32,9	33,3	+ 0,4
8	33,7	33,7	0
12	34,0	34,1	+ 0,1

Le 0 du contact coïncide à peu près avec la lecture $l = 1$. Les valeurs de Q accusent une très légère augmen-

tation avec l ; elles pourront être représentées par la formule

$$Q = 33 + 0,1(l-1).$$

Une erreur de 0,25 du micromètre, au plus, pouvant subsister sur les moyennes, le premier terme de Q est exact à moins de $\frac{1}{100}$ près de sa valeur ; mais le second peut être faux de près de $\frac{1}{4}$.

Rappelons que la valeur en temps d'un tour de vis est de $0^s,00179$. On a donc, pour une même valeur de E, correspondant à 15 daniells.

$$Q = 33 + \frac{0,1\,t}{0^s,00179},$$

$$q = 14,255,$$

$$\frac{Q}{q} = 2,315 + 3,95\,t.$$

On tire de là

$$k = 2,315,$$

et cette valeur doit être exacte, à moins de deux unités du second ordre décimal,

$$\rho = \frac{4\pi}{3,95} = 3^s,18,$$

et cette valeur peut, à la rigueur, être fausse de $\frac{1}{4}$.

Pour mieux nous rendre compte de ce que représente cette valeur de ρ, ramenons-la au système électromagnétique. Dans ce système, la résistance spécifique (ρ) sera

$$(\rho) = 9.10^{20}\rho = 9.3,18.10^{20}\,\text{C.G.S.},$$

ou en ohms

$$(\rho) = 9.3,18.10^{11}\ \text{ohms} = 2,86.10^{12}\ \text{ohms}.$$

La limite supérieure des valeurs de ρ que ma méthode peut atteindre est donc de l'ordre de 10^{12} ou, au plus, de 10^{13} ohms.

B. La seconde expérience se rapporte à un mélange de

sulfure de carbone pur et d'alcool absolu dans la proportion en poids de 0,05 d'alcool et 0,95 de sulfure de carbone.

La moyenne de dix mesures de q bien concordantes, avec 30 éléments Daniell dans le circuit, est 26,61.

Voici maintenant les lectures brutes obtenues avec le mélange liquide, dans le circuit de 1 élément Daniell :

l.	Q.									Moyenne.
2...	10	10	16	9,5	10	14	14	9,8	»	11,66
4...	30,5	35	34	34,2	30	35	34	28	34	32,30

L'importance relative de la conductibilité est excessive, d'où des différences trop considérables dans les lectures correspondant à une même position de la vis et l'impossibilité de fixer directement le zéro du contact. Des expériences auxiliaires placent ce zéro vers $l = 1,1$ ou $1,2$; adoptant la position moyenne $l = 1,15$, on a, pour 1 élément Daniell,

$$Q = 2,885 + \frac{10,32}{0^s,00179}t,$$
$$q = 0,887,$$
$$\frac{Q}{q} = 3,25 + 5765\,t.$$

La valeur de k

$$k = 3,25$$

peut être inexacte de près de $\frac{1}{5}$ de sa valeur, car si l'on suppose successivement le zéro du contact à $l = 1,1$ ou à $l = 1,2$, ce qui ne sort pas des limites du possible, on trouvera $k = 2,67$ ou $k = 3,83$.

Quant à la résistance spécifique, on a, dans le système électrostatique,

$$\rho = \frac{4\pi}{5765} = 0^s,00218,$$

et en ohms

$$(\rho) = 1,862.10^9 \text{ ohms}.$$

Cette valeur peut être considérée comme exacte au $\frac{1}{50}$ près.

11. En résumé, ma méthode ne peut déterminer ρ que s'il est inférieur à 10^{13} ohms ; elle ne s'applique à la mesure de k que pour des résistances spécifiques supérieures à 10^9 ohms. La première limite est sans importance, puisque des procédés bien connus permettent de mesurer des valeurs de (ρ) très supérieures. Il n'en est pas de même de la seconde : la méthode que je propose me paraît en effet être la première qui permette de constater *directement et avec une certitude qui ne laisse aucune place au doute,* l'existence du pouvoir diélectrique chez les corps doués d'une conductibilité électrolytique sensible.

On remarquera que la plus forte résistance spécifique trouvée par M. Foussereau pour l'eau distillée (¹) est seulement de 7.10^5 ohms, et pour l'alcool absolu (²) de 7.10^6 ohms. Pour atteindre directement cette dernière substance, il faudrait rendre mon interrupteur environ cent fois plus exact, et mille fois plus exact pour l'eau distillée. *Il faudrait aller encore un million de fois au delà* pour s'attaquer aux sels fondus ou aux dissolutions salines concentrées.

I. — *Corps liquides.*

12. En dehors des isolateurs proprement dits tels que la benzine, l'essence de térébenthine et le sulfure de carbone purs, on peut s'adresser à des échantillons plus ou moins impurs de ces substances ou à des mélanges de ces mêmes corps avec quelques centièmes d'alcool ou d'éther.

Voici d'abord les résultats relatifs aux liquides isolants (³) :

(¹) FOUSSEREAU, Thèse de doctorat, *Annales de Chimie et de Physique,* 6ᵉ série, t. V, p. 340 ; 1885.

(²) FOUSSEREAU, *Journal de Physique,* 2ᵉ série, t. IV, p. 454 ; 1885.

(³) Tous les produits purs employés dans ce travail ont été fournis par MM. Poulenc.

Substance.		k.	(ρ) en ohms.
Sulfure de carbone......		2,715	$> 1,5.10^{13}$
Essence de térébenthine..		2,314	$1,75.10^{12}$
Benzine n° 1	à 20°.....	2,21	$1,56.10^{12}$
	à 70°.....	2,22	$7,90.10^{11}$
Benzine n° 2............		2,315	$2,86.10^{12}$
Benzine ordinaire........		2,395	$1,09.10^{12}$

On remarquera que, pour divers échantillons d'une même substance, la constante diélectrique varie peu, tandis que la résistance spécifique est susceptible de varier dans des limites assez larges, conformément à ce qu'on savait déjà sur la conductibilité des substances isolantes. Quand on élève la température, la constante diélectrique demeure sensiblement invariable, tandis que la résistance spécifique diminue rapidement.

13. L'addition d'alcool à la benzine élève sensiblement la constante diélectrique et diminue la résistance spécifique dans un rapport considérable. Le Tableau de la page 71 se rapporte à un mélange de 19 parties en poids de la benzine n° 2 du Tableau ci-dessus, et de 1 partie d'alcool, avec 8 éléments Daniell dans le circuit; elle donne

$$Q = 20,09 + \frac{7,8\,t}{0^s,00179}.$$

Le même condensateur avait donné, pour la même force électromotrice,

$$q = 7,624.$$

On en déduit

$$\frac{Q}{q} = 2,635 + 571\,t,$$

$$k = 2,635, \qquad (\rho) = 2,133.10^{10} \text{ ohms}.$$

14. Si l'on imagine que la benzine et l'alcool conservent, dans ce mélange, leur pouvoir diélectrique et leur conductibilité propres, on pourrait déduire de ces mesures, par extrapolation, la constante diélectrique x et

la résistance spécifique y de l'alcool absolu employé. Occupons-nous d'abord de la résistance spécifique. En admettant pour densités de la benzine et de l'alcool à la température de l'expérience respectivement 0,878 et 0,792, la composition en volume du mélange est

Alcool........................	0,0551
Benzine........................	0,9449

et l'on aurait, pour déterminer y,

$$0,0551\frac{1}{y}+0,9449\frac{1}{2,86.10^{12}}=\frac{1}{2,133.10^{10}},$$

d'où

$$y=1,18.10^{8}\text{ ohms}.$$

Le même calcul, appliqué au mélange de 5 pour 100 en poids d'alcool et 95 de sulfure de carbone étudié page 75, donnerait seulement

$$y=1,45.10^{9}\text{ ohms}.$$

Les nombres ainsi trouvés sont respectivement dix-sept fois et deux fois environ supérieurs à la plus grande résistance spécifique mesurée par M. Foussereau pour l'alcool absolu, et je me suis assuré, au contraire, que mon alcool était meilleur conducteur que celui de M. Foussereau.

D'ailleurs, si l'on étudie successivement divers mélanges formés aux dépens de la même benzine et du même alcool, on trouve que la conductibilité croît en proportion beaucoup plus rapide que l'alcool ajouté. Ainsi, pour trois mélanges contenant respectivement 2, 4,5 et 7 pour 100 d'alcool en poids, les conductibilités mesurées se sont trouvées entre elles comme les nombres 1, 13,7 et 94.

Pour interpréter ce résultat, on doit admettre que l'alcool doit la plus grande part de sa conductibilité à quelque substance étrangère peu ou point soluble dans

la benzine pure, et qui ne peut subsister, en totalité, dans les mélanges de benzine ou de sulfure de carbone trop pauvres en alcool. La résistance spécifique appartenant en propre à l'alcool se trouverait du même ordre que celle de la benzine ou des autres bons isolateurs.

15. En ce qui concerne le pouvoir diélectrique, sans donner précisément un nombre constant, des calculs de ce genre fournissent au moins des résultats d'un ordre de grandeur invariable. Pour le mélange de 5 pour 100 en poids d'alcool et de 95 de benzine étudié ci-dessus, on a l'équation

$$0{,}0551\,x + 0{,}9449 \cdot 2{,}315 = 2{,}635,$$
$$x = 8{,}13,$$

Trois autres mélanges contenant respectivement 2, 4,5 et 7 pour 100 d'alcool dans un autre échantillon de benzine ont donné respectivement :

Prop. d'alcool en poids.	x.
0,02	6,87
0,045	10,95
0,07	8,56

Enfin un mélange de 5 pour 100 d'alcool en poids et de 95 d'essence de térébenthine a donné

$$x = 5{,}15.$$

Ces divers nombres présentent entre eux des divergences assez considérables en valeur absolue, quoique médiocres, si l'on a égard à l'importance de l'extrapolation et aux variations énormes de la résistance spécifique. Leur moyenne

$$x = 7{,}93$$

donne au moins un renseignement approximatif relativement à la constante diélectrique de l'alcool pur.

Rappelons à cet égard que, dans un récent Mémoire, M. Rosa ([1]) donne pour la constante diélectrique de l'alcool le nombre 25,7 et que MM. Cohn et Arons ([2]) avaient trouvé pour la même quantité la valeur 26,8. Des nombres aussi élevés paraissent incompatibles avec les résultats de l'ensemble de mes mesures.

16. Je n'ai fait qu'une seule mesure sur un mélange de 0,05 d'éther et 0,95 d'essence de térébenthine; elle donne pour la constante diélectrique de l'éther

$$x = 4{,}76.$$

M. Quincke ([3]), qui a étudié directement par diverses méthodes la constante diélectrique d'éther bien privé d'eau, a trouvé des nombres compris entre 4.4 et 4,8.

15. En résumé, *les expériences qui précèdent montrent nettement les effets de la superposition du pouvoir diélectrique et de la conductibilité électrolytique.* Elles ne prouvent cependant pas que les deux propriétés sont afférentes aux mêmes molécules, puisqu'on est au contraire bien certain que, dans les mélanges étudiés, la conductibilité est attribuable, au moins en grande partie, à des impuretés qu'ils renferment en quantités très minimes.

Cette objection mérite d'être discutée de près. Les expériences suivantes nous aideront peut-être à la résoudre.

II. — Glace et sels solides.

17. Parmi les corps solides conducteurs, j'ai étudié la glace et les azotates alcalins.

D'après M. Foussereau ([4]), la résistance spécifique de la

([1]) Rosa, *Phil. Mag.*, 5e série, t. XXXI, p. 188; 1891.

([2]) Cohn et Arons, *Wied. Ann.*, t. XXXIII, p. 13 et 31; 1888.

([3]) Quincke, *Wied. Ann.*, t. XIX, p. 725; 1883.

([4]) Foussereau, Thèse de doctorat, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. V, p. 350, 365 et suiv.; 1885.

glace d'eau distillée est déjà supérieure à 10^9 ohms à la température de — 1°. Quant aux azotates de potasse et de soude et à leurs mélanges, leur résistance à la température ordinaire est d'autant plus grande, elle reste supérieure à 10^9 ohms, jusqu'à une température d'autant plus haute que leur point de fusion est lui-même plus élevé. Ainsi, pour l'azotate de soude fondant à 298°, cette résistance reste supérieure à 10° jusqu'à 167° environ, tandis que, pour le mélange à équivalents égaux d'azotates de potasse et de soude fondant à 219°, elle tombe au-dessous de cette limite, peu au-dessus de 50°. La méthode que j'ai décrite est applicable à ces corps entre les mêmes limites de température.

18. Les expériences sur les corps solides sont beaucoup plus délicates que les précédentes, relatives aux mélanges liquides. Outre la difficulté d'obtenir une couche mince et homogène remplissant exactement l'intervalle des plateaux du condensateur sans le déformer, on doit toujours redouter l'effet de la conductibilité de la couche superficielle qui, pour peu qu'elle soit notable, faussera complètement les résultats de l'expérience. On peut assimiler cette couche superficielle et la portion très étroite des bords du condensateur qu'elle intéresse à une auge électrolytique supplémentaire dont les dimensions et la conductibilité n'ont avec celles de l'auge principale aucune relation connue. Supposons réalisé le cas limite où, la capacité de polarisation de cette auge supplémentaire étant très faible et sa conductibilité relativement grande, la polarisation pourrait atteindre en $0^s,0001$ une fraction notable de sa valeur. Soit a la quantité d'électricité correspondante. Le débit propre de l'auge supplémentaire pourra être représenté par

$$Q' = a + bt + ct^2 + \dots$$

et la quantité totale d'électricité recueillie par le micro-

farad serait

$$Q + Q' = \frac{E}{r}(Cr + t) + a + bt + ct^2 + \dots.$$

Sa limite apparente pour $t = 0$ est non plus CE, mais $CE + a$.

Si l'on songe que, dans ces expériences, C ne dépasse jamais quelques millièmes de microfarad et que les capacités de polarisation sont de l'ordre de $\frac{1}{10}$ de microfarad par millimètre carré, on jugera de l'importance des erreurs que l'on est ainsi exposé à commettre. La plus petite valeur trouvée pour C, et par conséquent pour k, sera toujours la plus probable.

19. *Glace.* — Un intérêt spécial s'attachait à l'étude de ce corps. D'après MM. Cohn et Arons ([1]), Tereschin ([2]), Cohn ([3]), l'eau distillée possède une constante diélectrique quarante fois supérieure au carré de son indice de réfraction moyen. Plus récemment encore, M. Rosa ([4]) a trouvé

$$k = 75,7.$$

Il était curieux de savoir si ma méthode, appliquée à la glace, fournirait un nombre aussi considérable.

J'ai fait usage d'un condensateur en laiton dont les plaques, épaisses de 2^{mm}, ont environ 1^{dmq} de surface : elles sont séparées par des cales de mica et serrées par des vis isolées et placées à l'encontre des cales. Ce condensateur est soutenu horizontalement dans une cuvette de porcelaine A contenant de l'eau distillée récemment bouillie. A l'aide d'une lame de mica étroite et longue que l'on glisse entre les plateaux, on chasse soigneusement les bulles; puis la cuvette A est placée sur de petites cales dans une cuvette B plus grande où l'on introduit

([1]) Cohn et Arons, *Wied. Ann.*, t. XXXIII, p. 13; 1886.
([2]) Tereschin, *ibid.*, t. XXXVI, p. 792; 1889.
([3]) Cohn, *ibid.*, t. XXXVII, p. 42; 1889.
([4]) Rosa, *Phil. Mag.*, 5e série, t. XXXI, p. 188; 1891.

une quantité de chlorure de méthyle suffisante pour baigner le fond et un peu les bords de la cuvette A. La congélation de l'eau se produit lentement de bas en haut et le condensateur se trouve pris dans un bloc de glace dont la température s'abaisse finalement aux environs de — 23°. La pile P de la *fig.* 1 est remplacée par une dérivation connue prise sur le circuit d'un élément Daniell.

Dans l'une des meilleures expériences, j'ai employé une force électromotrice de un tiers de Daniell. La moyenne de quatre séries de mesures, bien concordantes, donne

$$Q = 42,97 + \frac{2,5\,t}{0^s,00179};$$

le condensateur à air aurait donné, pour la même force électromotrice,

$$q = 0,545;$$

il en résulte

$$\frac{Q}{q} = 78,8 + 2560\,t,$$

$$k = 78,8, \qquad (\rho) = 4,41.10^9.$$

La mesure, parfaitement normale et régulière, ne semble pas comporter de cause d'erreur capable d'altérer k du dixième de sa valeur. Celle-ci est presque identique aux valeurs de k proposées pour l'eau liquide par les expérimentateurs cités plus haut. Cette coïncidence, peut-être un peu fortuite, paraîtra cependant bien remarquable, eu égard à l'accroissement énorme de résistance qui accompagne la congélation.

En ce qui concerne la résistance spécifique, il faut bien spécifier qu'on ne mesure ici qu'une valeur *apparente* dénuée de signification précise. D'une part, rien ne garantit la parfaite uniformité de température de la glace; mais il faut surtout noter, d'autre part, que la glace se fend irrégulièrement en tous sens pendant le refroidissement, tout au moins à l'extérieur du condensateur; il est donc peu probable qu'elle demeure parfaitement con-

tinue entre les plateaux. Ces causes ne peuvent altérer notablement la valeur de k; mais la dernière peut suffire à fausser notablement la valeur de ρ.

20. Si à partir de — 23°, on laisse la glace se réchauffer lentement, sa résistance spécifique *apparente* diminue beaucoup; dans une de mes expériences, j'ai pu continuer des mesures de Q, dans des limites où cette résistance est devenue quinze fois plus faible, sans que le terme constant et par conséquent la constante diélectrique aient paru varier d'une manière sensible.

21. Des traces de sels en dissolution dans l'eau diminuent aussi beaucoup la résistance de la glace. Une expérience tentée avec de l'eau de Seine filtrée et bouillie a donné une valeur de ρ voisine de 5.10^7 ohms. Grâce à la grandeur de k, les mesures demeurent possibles quoique peu précises : j'ai trouvé en moyenne $k = 84$; ce nombre ne diffère de celui qui convient à la glace pure que de $\frac{1}{17}$, c'est-à-dire d'une quantité bien inférieure à la limite des erreurs que comporte la dernière mesure. M. Rosa avait déjà trouvé que des traces de sels en dissolution n'altèrent pas la constante diélectrique de l'eau liquide.

22. *Sels solides.* — J'attache une importance particulière aux mesures réalisées avec des sels solides. La conductibilité des liquides précédemment étudiés, celle de la glace elle-même, pouvaient être attribuées au moins en partie à des impuretés, c'est-à-dire à des molécules d'une autre nature, très conductrices, disséminées en petit nombre dans la masse principale isolante. Avec les sels solides rien de semblable à craindre : électrolytes parfaits quand ils sont fondus, ces sels conservent à l'état solide une conductibilité, qui, très grande encore au voisinage du point de fusion, diminue ensuite rapidement à mesure que la température s'abaisse; s'ils renferment quelques traces d'impuretés, *la conductibilité spécifique de celles-ci est du même ordre;* leur influence est donc négligeable;

il suffira d'éviter la formation d'une couche superficielle hygrométrique.

23. J'ai fait usage du condensateur à disques de fer employé pour les mélanges liquides. Ce condensateur est immergé dans le sel en pleine fusion; pendant le refroidissement on promène entre les plateaux une lame de mica, que l'on manœuvre à l'aide de pinces et de tiges de fer, de manière à chasser le plus possible les bulles, parfois assez adhérentes. Bien entendu, il faut s'assurer, en démontant le condensateur après chaque expérience, que cette condition a été parfaitement réalisée; ou, s'il est resté quelques petites bulles, en évaluer le mieux possible la surface, qui ne doit pas dépasser une petite fraction de la surface utile.

Dans les premières expériences, on laissait le sel se solidifier librement autour du condensateur qu'il emprisonnait; mais les azotates alcalins éprouvent après leur solidification superficielle un retrait si considérable qu'il a paru plus prudent, pour éviter les déformations du condensateur, d'opérer d'une autre manière. Je retire le condensateur du sel fondu au moment où la solidification va commencer, et je le laisse refroidir hors du bain en le maintenant bien horizontal; le liquide retenu par capillarité forme entre les plateaux une couche adhérente et régulière. Il ne reste plus qu'à plonger l'appareil encore chaud dans un bain de paraffine fondue qui l'enveloppera d'une couche bien isolante et dénuée de pouvoir hygrométrique (1).

(1) Quand on expérimente sur un condensateur non paraffiné, pendant la période de refroidissement, la conductibilité de l'appareil se trouve d'abord trop grande pour permettre des mesures; mais elle décroît rapidement, puis atteint un minimum au voisinage duquel les mesures affectent un caractère *presque régulier* pendant une dizaine de minutes; après quoi la conductibilité totale redevient très grande; bientôt la conductibilité de la couche superficielle hygrométrique reste à peu près seule en jeu.

D'assez nombreuses mesures, réalisées par ce procédé au voisinage du minimum, n'ont pu être utilisées; elles donnent des valeurs apparentes de k de deux à trois fois trop grandes.

24. L'azotate de potasse et l'azotate de soude purs, fondant respectivement à 327° et à 298°, sont d'un maniement relativement difficile pour ces expériences ; ils offrent l'inconvénient de cristalliser par refroidissement et présentent alors des fissures visibles déjà fort nombreuses ; la paraffine fondue pénètre en tous sens dans la masse, dont la structure, plus finement cloisonnée qu'on ne l'aurait supposé d'abord, apparaît très nettement quand on essaye ensuite de dissoudre le sel dans l'eau.

Le mélange à équivalents égaux d'azotates de potasse et de soude, beaucoup plus fusible (point de fusion 219°) fournit au contraire une masse d'apparence porcelanique et continue dont la structure très finement cristalline n'offre pas de fissures perceptibles à l'œil nu. C'est donc à ce mélange que j'ai eu principalement recours pour les expériences définitives.

25. Voici les résultats d'une expérience normale, relative à ce mélange.

5 éléments Daniell, température ordinaire,

l.	Q observé.	Q calculé.	Différence.
0	0	0	»
1	33	33,01	+ 0,01
2	35	35,83	+ 0,83
3	39	38,65	— 0,35
4	41	41,47	+ 0,47
6	46	47,11	+ 1,11
7	50	49,93	— 0,07

Le 0 correspond à peu près à $l = 0,5$. On tire de cette expérience

$$Q = 31,6 + 2,82(l - 0,5);$$

on a d'ailleurs pour 5 éléments Daniell

$$q = 8,4,$$

$$\frac{Q}{q} = 3,76 + 187\,t,$$

$$k = 3,76, \qquad (\rho) = 6,05.10^{10} \text{ ohms}.$$

26. Quand un condensateur bien paraffiné est abandonné à lui-même à la température ordinaire, la résistance croît peu à peu, sans doute en vertu des progrès de la cristallisation du mélange salin et des fissures imperceptibles qui l'accompagnent. La mesure transcrite ci-dessus a été faite le lendemain de la construction du condensateur. Deux nouvelles mesures, réalisées le surlendemain et le jour suivant, ont donné les couples de valeurs

$$k = 3,69 \qquad (\rho) = 1,64.10^{11}\,\text{ohms}$$
$$k = 4,01 \qquad (\rho) = 3,6.10^{11}\,\text{ohms.}$$

La dernière valeur de k, la moins influencée par la conductibilité, doit être la plus exacte; nous adopterons en nombre rond la valeur

$$k = 4,$$

qui paraît aussi convenir à l'azotate de potasse et à l'azotate de soude purs.

En ce qui concerne la résistance spécifique, l'état plus ou moins avancé de la cristallisation, la moindre fissure résultant du retrait peuvent en modifier la valeur apparente; il ne faut donc attribuer qu'une importance secondaire aux nombres qui la représentent.

23. Il était particulièrement intéressant d'étudier l'effet de la température. Le même condensateur a été porté dans une étuve de Wiessnegg munie d'un régulateur, et deux bonnes séries de mesures ont pu être exécutées l'une à 52°, l'autre à 58°. Pendant chacune de ces mesures la température a été maintenue constante à moins de 1° près.

On a trouvé ainsi :

Température.	k.	(ρ) en ohms.
15,4	4,01	$3,6\ .10^{11}$
52	4,72	$4,05.10^{9}$
58	4,71	$2,61.10^{9}$

La résistance spécifique *apparente* décroît avec une extrême rapidité, conformément aux résultats déjà cités des expériences de M. Foussereau; de 15° à 58°, elle a varié dans le rapport de 138 à 1.

La constante diélectrique varie peu avec la température; l'accroissement de moins de $\frac{1}{6}$ indiqué par les expériences ci-dessus peut même se trouver exagéré. On sait, en effet, que la plus légère erreur sur la position du zéro du contact introduit dans la détermination de k, lorsque la conductibilité est grande, une incertitude du même ordre de grandeur (*voir* p. 75).

Une expérience faite sur l'azotate de soude, spécialement en vue d'étudier les variations de k et de (ρ) avec la température, a fourni les résultats suivants qui, malheureusement, ne peuvent être donnés qu'en valeur relative, par suite de la présence, dans le condensateur, de bulles d'une importance notable.

Température.	$\frac{k_t}{k_{15}}$.	$\frac{\rho_t}{\rho_{15}}$.
15°	1	1
100	1,06	0,089
129	1,16	0,032
144	1,13	0,020
170	»	0,007

La conductibilité de l'azotate de soude à 144° ne peut être attribuée à une couche superficielle hygrométrique. *Nous nous trouvons donc en présence de corps chez lesquels le pouvoir diélectrique et la conductibilité dont nous venons de constater la superposition appartiennent bien aux mêmes molécules;* et le doute exprimé au Chapitre précédent, à propos des liquides, semble définitivement écarté.

28. Nous admettrons donc comme vraisemblable que si les expériences pouvaient être étendues aux électrolytes ordinaires, elles fourniraient des résultats analogues et

donneraient des valeurs finies de k. *La distinction entre les diélectriques et les électrolytes résiderait donc uniquement dans l'ordre de grandeur de leur conductibilité.*

Les observations sur les résidus, qui font l'objet du Chapitre suivant, apporteront de nouvelles preuves à l'appui de cette opinion.

29. Si l'on veut se former une image de la manière dont l'électricité agit dans ces expériences, on peut recourir à l'hypothèse de Grotthuss. Quand deux plaques métalliques, plongées au sein de la masse polarisable et électrolytique, sont portées à une certaine différence de potentiel, les molécules de la masse reçoivent une orientation déterminée, ce qui n'exige qu'un temps très court et constitue la polarisation diélectrique; cette polarisation a pour effet l'écoulement sur les électrodes de la charge diélectrique CE. Ensuite, les chaînes électrolytiques se rompent, si toutefois elles en sont susceptibles, et le transport aux électrodes des ions libres est accompagné de l'écoulement, à travers l'auge, d'une quantité d'électricité $\frac{E}{r}t$.

CHAPITRE III.

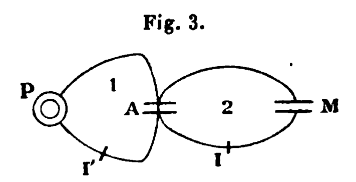
RÉSIDUS.

30. Quel est, au point de vue des résidus, l'effet de la superposition du pouvoir diélectrique et de la conductibilité électrolytique? Pour le savoir, nous suivrons une marche identique à celle qui nous a servi à étudier la loi du courant de charge. Nous examinerons successivement le cas d'un condensateur parfait, d'une auge électrolytique dénuée de capacité électrostatique, enfin celui d'un condensateur à diélectrique conducteur.

La méthode de mesure consiste à mettre d'abord l'appareil A étudié en relation pendant un temps très long, pratiquement infini, avec les deux pôles d'une pile P

de résistance négligeable (*fig.* 3); ensuite, et au bout du plus bref délai possible, on supprime la pile, et l'appareil A est introduit pendant un temps t connu et très court dans le circuit d'un microfarad auxiliaire M. Enfin celui-ci est déchargé sur l'électromètre. L'interruption en I′ et la fermeture en I du circuit secondaire AM sont réalisées à l'aide de mon pendule interrupteur.

Fig. 3.



31. *Premier cas.* — A est un condensateur parfait, à lame d'air par exemple. Au moment de la commutation, la charge de A se partage entre A et M, proportionnellement à leurs capacités. Si, *comme nous le supposons toujours dans ce travail,* la capacité de A est négligeable devant celle de M, la charge reçue par M ne différera pas sensiblement de la charge primitive de A et la différence de potentiel, commune aux deux condensateurs, sera négligeable par rapport à la différence de potentiel primitive. Le microfarad recevra ainsi, mais en sens inverse, une charge Q′ pratiquement égale à la charge Q qu'il aurait recueillie dans le dispositif de la *fig.* 1, $Q' = Q$.

Ce résultat est indépendant de la durée de fermeture t du circuit secondaire supposée supérieure à $0^s,0001$.

32. *Deuxième cas.* — A est une auge électrolytique polarisable de capacité électrostatique insensible et de très grande résistance r.

L'équilibre étant établi dans le circuit 1, *la polarisation des électrodes de* A *est généralement incomplète,* alors même que la force électromotrice E de la pile serait très supérieure à la limite e de la force électromotrice de pola-

risation. Cela résulte de l'existence du *courant de dépolarisation* dont toute auge polarisée est le siège.

Si la résistance r de l'auge et sa capacité de polarisation sont assez grandes, la force électromotrice de polarisation ε correspondant à l'équilibre sera faible par rapport à E et, dans des limites plus ou moins larges, ε et E demeureront proportionnelles

$$(1) \qquad \varepsilon = \alpha E.$$

Au moment où le commutateur fonctionne, la charge statique de A est pratiquement nulle, puisque la capacité électrostatique est supposée insensible; mais la force électromotrice ε engendre un courant d'intensité initiale $\frac{\varepsilon}{r}$, et le microfarad reçoit, en définitive, dans le temps t, une charge Q′ sensiblement égale à $\frac{\varepsilon}{r}t$:

$$(2) \qquad Q' = \frac{\varepsilon}{r}t = \alpha\frac{E}{r}t = \alpha Q.$$

Pour toute force électromotrice inférieure à une certaine limite, la charge Q′ demeure proportionnelle à la charge Q que le microfarad aurait reçue dans le temps t avec le dispositif de la *fig.* 1.

Ainsi, dans la première expérience de la p. 66, avec de l'eau distillée et de grandes électrodes de laiton, le coefficient α est d'environ [illegible] portionnalité indiquée par la formule (2) [illegible] en employant 30 éléments Daniell.

Dans la trois[illegible] 67), avec des électrodes de $\frac{1}{3}$ de [illegible] et la proportionnalité de Q′ à Q c[illegible] une [illegible] de charge de plus de 5 é[illegible] roît [illegible] s que d'une manière [illegible] e que devienne [illegible]

33 [illegible] sid[illegible] le cas d'un con[illegible]

Au moment où le circuit principal se trouve interrompu, le condensateur possède une charge statique CE très supérieure à la charge $C\varepsilon$ correspondant à la force électromotrice de polarisation actuelle.

Si l'on suppose que l'interruption en I' et la fermeture en I se succèdent sans intervalle, le microfarad recevra d'abord la charge CE dans un temps moindre que $0^s,0001$ et la différence de potentiel des armatures de A se trouvera réduite presque à zéro. La force électromotrice de polarisation ε agira donc pour produire un courant d'intensité initiale $\frac{\varepsilon}{r}$, et, dans le temps t, le microfarad recevra encore $\frac{\varepsilon}{r}t$. Sa charge définitive sera donc

$$(3) \qquad Q' = CE + \frac{\varepsilon}{r}t = CE + \alpha\frac{E}{r}t.$$

La charge *initiale* du microfarad est la même que dans le dispositif (1), mais la portion de la charge qui est fonction du temps se trouvera réduite dans le rapport α.

34. Pratiquement, les choses ne se passent pas tout à fait ainsi; il faut absolument éviter que les deux circuits (1) et (2) ne se trouvent fermés simultanément, ce qui mettrait l'électromètre hors d'usage. Pour parer à cet inconvénient, on a réglé la commutation avec un petit retard θ de la fermeture en I. Dans cet intervalle, il se produit, entre les armatures de A, un courant d'intensité $\frac{E-\varepsilon}{r}$ qui débite $\frac{E-\varepsilon}{r}\theta$; la charge statique se trouve réduite à

$$CE - \frac{E-\varepsilon}{r}\theta = \beta CE.$$

β est un coefficient plus petit que 1, et la différence

$$(4) \qquad 1-\beta = \frac{\theta}{Cr}\left(1-\frac{\varepsilon}{E}\right)$$

dépend d'éléments assez variés.

En résumé, si l'on pose $\gamma = \frac{\alpha}{Cr}$, on aura

$$Q' = CE(\beta + \gamma t) \qquad (5)$$

et Q' demeurera proportionnel à E, tout au moins entre certaines limites, mais non proportionnel à Q.

Les expériences que je vais rapporter sont toutes relatives à des condensateurs de même surface et d'épaisseurs peu différentes.

36. *Liquides*.

a. Benzine pure; $\rho = 1,56.10^{12}$.

β ne diffère pas sensiblement de l'unité; γ est pratiquement nul. Pas de résidu appréciable.

b. Benzine à 1 pour 100 d'alcool absolu; $\rho = 1,57.10^{11}$.
$\beta = 0,7, \quad \gamma = 29.$

Pour une force électromotrice suffisamment petite, la polarisation serait capable de reproduire, en une seconde, vingt-neuf fois la charge statique CE.

La proportionnalité de Q' à E ne se maintient pas, même pour 2 Daniell, et γE tend rapidement vers une valeur limite assez peu élevée. On doit en conclure que la limite e de la force électromotrice de polarisation dans ce mélange très pauvre en alcool est elle-même peu élevée.

c. Benzine à 9 pour 100 d'alcool; $\rho = 4,08.10^{9}$.
$\beta = 0,145, \quad \gamma = 78.$

La proportionnalité du résidu à la force électromotrice se maintient encore pour 4 éléments Daniell. La limite e de la force électromotrice de polarisation s'est donc élevée.

37. *Solides*. — Dans le cas des solides, les choses se passent d'une façon notablement différente. On s'en convaincra par les deux exemples suivants relatifs au mélange à équivalents égaux d'azotates de potasse et de soude :

a. Température : 15°,4; $\rho = 3,6.10^{11}$ ohms.
$\beta = 0,8, \quad \gamma = 18,7.$

La proportionnalité de Q′ à E se maintient encore pour 6 Daniell.

b. Température : 52°; $\rho = 4,05.10^9$ ohms.
$\beta = 0,8,$ $\gamma = 205.$

Les valeurs de la résistance spécifique, dans ces deux expériences, sont respectivement comparables aux résistances spécifiques des deux mélanges d'alcool et de benzine employés ci-dessus, et cependant

1° β est ici beaucoup plus grand et paraît presque indépendant de la résistance;

2° Q′ demeure proportionnel à E dans des limites beaucoup plus larges.

Il serait téméraire de tirer d'expériences aussi incomplètes des inductions trop précises sur le *mode* de conductibilité des solides comparé à celui des liquides. Ne pourrait-on cependant conclure qu'au contact d'un métal et d'un électrolyte solide la capacité de polarisation est plus faible, la force électromotrice maximum de polarisation plus élevée qu'au contact d'un métal et d'un liquide?

Ce sujet mérite d'être examiné autrement que d'une manière incidente et à propos d'expériences orientées vers un tout autre but. Je me propose d'y revenir dans un prochain travail.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MIRAGE;

Par MM. J. MACÉ DE LÉPINAY et A. PEROT.

INTRODUCTION.

Lorsque le sol dénudé d'une plaine se trouve fortement échauffé par le soleil, un observateur croit voir devant lui

un lac, dans les eaux duquel se reflètent les objets éloignés. Les bords un peu indécis de cette nappe d'eau apparente semblent fuir lorsque l'observateur cherche à s'en rapprocher. Ce phénomène, qui constitue le mirage, se produit également sur la mer lorsque la température de l'eau est supérieure à celle de l'air; il se manifeste, outre la production d'images renversées des navires éloignés ou du rivage, par une dépression apparente de l'horizon, longuement étudiée par Biot.

Les travaux relatifs au mirage sont nombreux, mais la plupart ont uniquement pour but de relater des faits observés par hasard. Les seules recherches théoriques dont nous aurons l'occasion de nous occuper sont dues à Monge ([1]), Wollaston ([2]), Biot ([3]) et Bravais ([4]).

La théorie du mirage due à Monge est classique : il remarque, comme on le sait, que, dans les conditions indiquées plus haut, l'air se trouve partagé en couches horizontales dans lesquelles la température croît, et l'indice, par suite, décroît quand la hauteur de la tranche considérée au-dessus du sol diminue. Un rayon de lumière issu d'un point d'un objet, dirigé obliquement de haut en bas, s'éloigne progressivement de la normale, et si l'incidence initiale est convenable, finit, avant de rencontrer le sol, par arriver sur l'un des plans de séparation de deux couches consécutives sous une incidence assez rasante pour y subir la réflexion totale. Il revient alors dans le milieu qu'il a traversé, en décrivant une seconde partie de sa tra-

---

([1]) *Sur le phénomène d'Optique connu sous le nom de mirage* (*Description de l'Égypte*, t. I; 1799).

([2]) *On double images caused by atmospherical refraction* (*Ph. Trans.*, 1800).

([3]) *Sur les réfractions extraordinaires qui s'observent près de l'horizon* (*Mémoires de l'Institut*, t. X; 1810).

([4]) *Société météorologique de France*, p. 227-280; 1852 et p. 55; 1853. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 492; 1856.

jectoire symétrique de la première par rapport à la verticale qui passe par le point de réflexion totale.

Quelque connue que soit cette théorie, il importait de la rappeler brièvement, ne fût-ce que pour en signaler, avec Bravais, l'insuffisance. L'indice de l'air variant, en réalité, non par sauts brusques, mais d'une manière continue, la trajectoire du rayon lumineux présente, au point où se produirait la réflexion totale indiquée par Monge, une tangente horizontale. On ne saurait comprendre, dès lors, pour quelle raison le rayon, se trouvant ainsi cheminer dans une direction qui correspond à un indice constant, remonte néanmoins et revient dans les couches d'air déjà traversées. Cette objection a été levée par Bravais, en s'appuyant sur le principe de Huygens. Il est d'ailleurs possible de donner à sa démonstration une forme plus simple qui est la suivante :

Considérons un point P situé dans un milieu dont l'indice est le même en tous les points d'un même plan horizontal, mais varie avec la hauteur. Une onde quelconque, issue de ce point au bout d'un temps donné t, étant de révolution, il suffira d'examiner ce qui se passe dans un plan méridien quelconque. Soit M un point de la courbe méridienne, tel que la tangente en ce point soit verticale. La trajectoire ou rayon lumineux issu de P et aboutissant à M a, en ce point, une tangente horizontale, et nous nous proposons de trouver un autre point de cette même trajectoire correspondant à une époque $t+\theta$ voisine de la première.

Appliquant le principe de Huygens, nous considérerons les deux intersections, par le plan méridien, des ondes issues au bout du temps θ des points voisins M et M' de la courbe méridienne. Le point cherché est la limite du point de rencontre de ces deux intersections, lorsque l'arc MM' tend vers zéro.

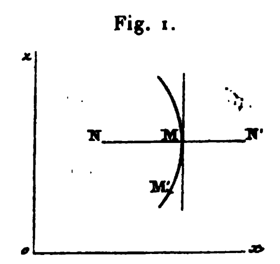
Soient x, z les coordonnées de M, $x+dx$, $z+dz$

celles de M'. Les équations des intersections des deux ondes par le plan méridien sont

$$(\xi - x)^2 + (\zeta - z)^2 = v^2\theta^2,$$
$$(\xi - x - dx)^2 + (\zeta - z - dz)^2 = (v + dv)^2\theta^2,$$

v et $v + dv$ étant les vitesses de propagation de la lumière aux niveaux de M et de M'.

Fig. 1.



Retranchant membre à membre ces deux équations, il vient

$$dx^2 + dz^2 - 2(\xi - x)\,dx - 2(\zeta - z)\,dz = dv^2\theta^2 + 2v\,dv.\theta^2.$$

Si l'on remarque que, la tangente en M à la courbe méridienne étant verticale, dx est très petit vis-à-vis de dz, on peut écrire, en négligeant les termes d'ordre supérieur,

$$\zeta - z = -v\frac{dv}{dz}\theta^2.$$

Deux cas peuvent se présenter. Supposons que le milieu soit tel que l'indice croisse en même temps que z (cas du mirage naturel); $\frac{dv}{dz}$ est négatif, et le second membre de l'équation précédente positif. Le rayon considéré se relève au delà du point M, mais la première partie de la trajectoire de Monge est, dans ce cas, tout entière située au-dessus de la normale NN' à la courbe méridienne en M. L'inverse se produirait si l'indice décroissait quand z

croît, mais, dans l'un et l'autre cas, le rayon considéré revient dans les couches qu'il avait déjà traversées.

On voit, d'après cela : 1° que la difficulté précédemment signalée disparaît; 2° que le retour du rayon dans les couches déjà traversées par lui s'explique sans faire intervenir l'hypothèse d'une réflexion totale sous incidence rasante.

L'intéressant Mémoire de Wollaston, à peu près contemporain et indépendant de celui de Monge, est, au point de vue théorique, tout à fait insuffisant (1). Il contient, par contre, la description d'un très grand nombre d'expériences. Celle, devenue classique, de Terquem (2), ainsi que celles qui seront décrites dans ce travail, n'en sont que des modifications.

Le Mémoire très considérable de Biot contient, outre de nombreuses et intéressantes observations, un essai de théorie complète du phénomène que nous discuterons plus loin. Quoique parti d'une hypothèse inacceptable sur la loi de variation de l'indice avec la hauteur, il a établi plusieurs lois indépendantes de cette hypothèse, parmi lesquelles nous signalerons, à cause de leur importance, les deux suivantes :

1° Toutes les trajectoires issues d'un même point ou aboutissant à un même point et contenues dans un même plan vertical se coupent deux à deux. Elles ont donc une enveloppe ou caustique.

2° La visibilité des objets et la multiplicité des images

---

(1) Guidé en effet par l'expérience du flacon contenant deux liquides miscibles superposés (*voir* plus loin), Wollaston raisonne implicitement comme si les couches d'indices variables se trouvaient limitées par deux plans verticaux voisins, normaux au plan d'incidence. Il en résulte, en particulier, que la production d'images renversées serait impossible si la courbe dont les abscisses sont les indices et les ordonnées les hauteurs verticales, ne présentait pas, au-dessus du niveau du sol, un point d'inflexion.

(2) *Journal de Physique*, 1re série, t. III, p. 221; 1874.

(mirage) dépend essentiellement de leur position par rapport à la caustique qui correspond aux trajectoires aboutissant à l'œil de l'observateur.

ÉTUDE THÉORIQUE.

On obtient sans difficulté l'équation différentielle des trajectoires dans un milieu tel que l'indice soit uniquement fonction de la hauteur verticale comptée à partir d'un certain plan horizontal pris pour origine. Soit xOz un plan vertical, dans lequel nous prenons deux axes de coordonnées rectangulaires, la direction positive de l'un d'eux Oz, vertical, étant prise dans le sens des indices décroissants.

Considérons une trajectoire issue, dans ce plan, d'un point de coordonnées $x_0 z_0$, sous l'angle initial d'incidence i_0. La relation

$$n \sin i = n_0 \sin i_0$$

peut s'écrire

$$n \frac{dx}{ds} = n_0 \sin i_0,$$

s étant l'arc de trajectoire, d'où

$$dx = \pm n_0 \sin i_0 \frac{dz}{\sqrt{n^2 - n_0^2 \sin^2 i_0}}.$$

L'équation générale d'une trajectoire est donc

$$x - x_0 = \pm n_0 \sin i_0 \int^z \frac{dz}{\sqrt{n^2 - n_0^2 \sin^2 i_0}}.$$

L'angle d'incidence i_0 étant toujours supposé compris entre 0° et 90°, le double signe correspond, *du moins dans la première partie de leur trajet,* aux deux trajectoires qui partent du point considéré en faisant avec la normale, mais de part et d'autre de cette dernière, le



même angle d'incidence i_0. Nous considérerons l'une d'elles, correspondant au signe $+$.

L'intégration ne peut être effectuée que dans quelques cas particuliers (Biot et Bravais). On peut établir néanmoins un certain nombre de propriétés générales de ces courbes. Nous considérerons une masse d'air indéfinie dont la température s'élève de haut en bas au delà de toute limite (le phénomène réel est limité par le sol).

Nous remarquerons tout d'abord que, quelle que soit la loi de variation des indices avec la hauteur, ils ne peuvent descendre au-dessous d'une certaine limite n' qui, dans le cas de l'air indéfiniment échauffé, est l'unité.

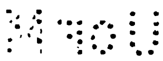
1° Parmi toutes les trajectoires issues du même point, toutes celles qui correspondent à un angle d'incidence initial compris entre o et une certaine limite i'_0 ($n_0 \sin i'_0 = n'$) ne présentent en aucun point de tangente horizontale; elles ne contribuent pas à la formation du mirage.

2° Toutes les autres présentent une tangente horizontale au niveau dont l'indice est n_1 donné par

$$n_1 = n_0 \sin i_0.$$

C'est le point de réflexion totale de Monge que nous appellerons *point de mirage*. Nous avons vu que, à partir de là la trajectoire est constituée par une seconde branche, symétrique de la première par rapport à la normale au point de mirage (ce dernier point correspond à une ordonnée *positive* et d'autant plus grande que i_0 est plus grand). Dans cette seconde partie, dx et dz étant de signes contraires, il faut prendre, pour la même trajectoire considérée, le signe — de l'équation générale, de telle sorte que la première partie de la trajectoire, à gauche du point de mirage, d'ordonnée z_1, est

$$x - x_0 = n_0 \sin i_0 \int_{z_0}^{z} \frac{dz}{\sqrt{n^2 - n_0^2 \sin^2 i_0}} = n_1 \int_{z_0}^{z} \frac{dz}{\sqrt{n^2 - n_1^2}},$$

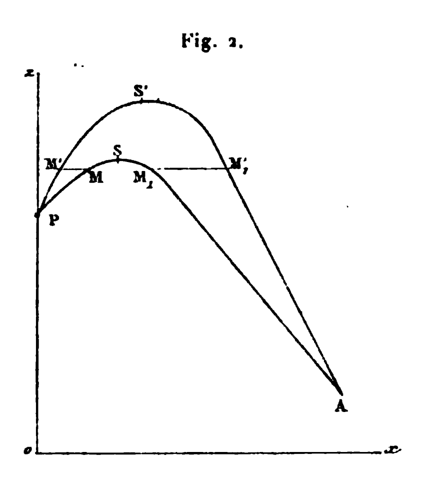


et celle de la seconde partie, à droite du point de mirage

$$x - x_0 = n_1 \int_{z_0}^{z_1} \frac{dz}{\sqrt{n^2 - n_1^2}} - n_1 \int_{z_1}^{z} \frac{dz}{\sqrt{n^2 - n_1^2}}.$$

3° Considérons deux trajectoires susceptibles de mirer, issues d'un même point P sous des angles d'incidence i_0

Fig. 2.



et i'_0 et supposons $i_0 > i'_0$. A des points de ces deux courbes, tels que M, M', situés dans un même plan horizontal d'indice n, correspondent des angles d'incidence i et i' donnés par $n \sin i = n_0 \sin i_0$, $n \sin i' = n_0 \sin i'_0$, tels, par suite, que $i > i'$. Imaginons dès lors un point M, mobile sur la première de ces trajectoires et considérons la distance MM' des points analogues de ces courbes situés au même niveau. De ce que l'on a constamment $i > i'$, résulte que, si le point M se déplace de P jusqu'au sommet S, la distance MM' croît constamment pour décroître lorsqu'il dépasse le sommet sur la seconde partie de la trajectoire PS. Deux trajectoires issues d'un même point P ne se rencontrent donc jamais avant leurs points de mirage, mais se croisent toujours au delà. Cette propriété subsistant, quelque voi-

sins que soient les angles i_0, i'_0, on voit que les trajectoires issues de P ont toujours une enveloppe ou caustique.

Remarquons avec Biot que de cette propriété résulte la production d'images multiples (mirage). On voit immédiatement qu'un point tel que A d'un objet convenablement placé pourrait envoyer deux rayons tout au moins, susceptibles de parvenir à l'œil d'un observateur supposé placé en P. Ces images d'un objet pourront être droites ou renversées selon que les rayons de même nature, issus de ces deux extrémités A et B (*voir* les *fig.* 3 et 13) et aboutissant en P, ont leur second point de croisement au delà de AB ou entre l'objet et l'œil de l'observateur. Nous reviendrons sur ce point.

4° Signalons enfin une relation établie par Bravais et qui nous sera utile. Le rayon de courbure d'une trajectoire quelconque, au niveau où l'indice est n, est donné par

$$\frac{1}{\rho} = \frac{n}{n_1^2} \frac{dn}{dz},$$

en posant $n_1 = n_0 \sin i_0$, et le rayon de courbure au sommet est donné, par suite, par

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{n_1} \frac{dn_1}{dz}.$$

Essai de Biot. — Afin de pousser plus loin l'étude théorique du phénomène, Biot et Bravais ont fait des hypothèses particulières sur la loi de variation de l'indice avec la hauteur, en se laissant guider uniquement sur la simplicité des calculs et du résultat. Nous exposerons rapidement les conséquences de l'hypothèse de Biot [celle de Bravais conduit à des résultats analogues ([1])], afin de les comparer aux faits réels.

([1]) Indice variant proportionnellement à la hauteur.

Biot admet que le pouvoir réfringent est une fonction linéaire de la hauteur z, ce qui revient à poser

$$n^2 = n_0^2 + b^2 z,$$

en supposant, pour simplifier, que l'origine des coordonnées soit au point P. L'intégration se fait immédiatement, et l'équation générale des trajectoires issues de P est

$$(1) \qquad z = \frac{b^2}{4 n_0^2 \sin^2 i_0} x^2 - \cot i_0 . x.$$

Ce sont des paraboles.

Le lieu des sommets de ces paraboles est

$$(2) \qquad \frac{b^2}{n_0^2}(x^2 + 4z^2) + 4z = 0.$$

C'est une ellipse, symétriqne par rapport à l'axe des z, et passant par l'origine.

L'enveloppe a enfin pour équation

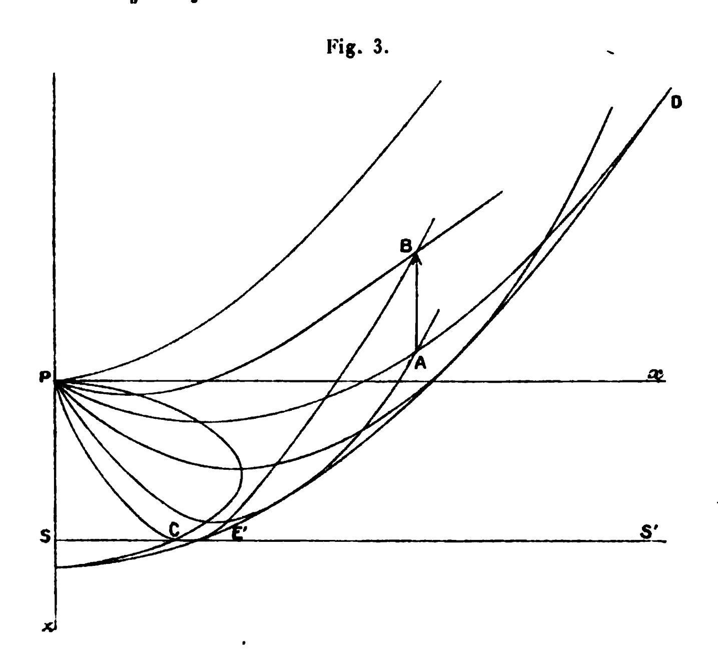
$$(3) \qquad z = \frac{b^2}{4 n_0^2} x^2 - \frac{n_0^2}{b^2}.$$

C'est une parabole ayant pour axe l'axe des z. La branche de droite est seule à considérer si nous envisageons uniquement les trajectoires ayant leurs points de mirage de ce même côté. Il importe de remarquer qu'une partie seulement de cette trajectoire peut correspondre au phénomène réel, nécessairement limité par le sol. La partie utile est celle qui s'étend au delà de son point de contact E avec la trajectoire limite dont le point de mirage C est au niveau du sol. Pour rendre plus claire cette discussion, nous reproduisons partiellement (*fig.* 3) la *fig.* 7 du Mémoire de Biot. Nous y avons simplement ajouté l'indication du niveau du sol en SS', de sorte que la trajectoire limite est la parabole PCA. On voit que,

dans l'hypothèse de Biot, l'espace se trouve partagé en trois régions :

1° Celle comprise entre le sol, de S' en C, la portion CE de la trajectoire limite et la partie ED de la caustique ; aucun objet n'y est visible.

Fig. 3.



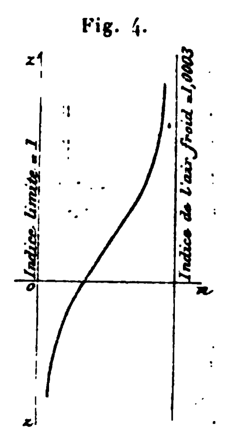
2° Celle comprise entre la caustique de D en E et la trajectoire limite de E en B : les objets y sont vus, ainsi que le montre suffisamment la figure, à la fois droits et renversés. Mais, fait important à signaler, *il ne peut jamais exister que deux images d'un objet.*

3° En dehors de ces deux régions, les objets ne donnent naissance qu'à une seule image, qui est droite.

Discussion et essai de théorie. — Il est facile de voir combien les hypothèses de Biot et de Bravais sont inadmissibles et combien on doit se défier par suite de plusieurs des résultats auxquels ils ont été conduits.

Imaginons une masse d'air indéfinie, telle que la température, fonction uniquement de la hauteur verticale, soit sensiblement constante au-dessus d'un certain niveau, mais croisse indéfiniment et de plus en plus rapidement de haut en bas. Un pareil milieu correspond bien à celui dans lequel prend naissance le mirage, à la seule condition de l'imaginer interrompu par le sol. L'indice, dans ce milieu indéfini, sensiblement constant au-dessus d'un certain niveau, décroîtra de haut en bas, mais tendra nécessairement vers une seconde limite, qui est l'indice de l'air infiniment échauffé, c'est-à-dire l'unité. Si donc nous construisons la courbe dont les abscisses sont les indices et les ordonnées les hauteurs verticales comptées à partir d'un plan horizontal arbitraire, cette courbe sera nécessairement comprise entre deux asymptotes verticales et présentera la forme générale d'une branche de tangentoïde (*fig.* 4).

Fig. 4.



Supposons, par exemple, ce qui permet de réaliser des conditions analogues à celles que nous venons d'indiquer, que la température de l'air varie suivant la loi

$$t = be^{az}.$$

(Nous supposons, comme plus haut, que la direction positive de l'axe des z est dirigée vers le bas.) De la relation

$$\frac{n-1}{d} = \text{const.}$$

on tire, en négligeant l'influence de la pression,

$$n = 1 + \frac{n_0 - 1}{1 + b\alpha e^{az}},$$

où n_0 est l'indice de l'air à 0° sous la pression ambiante, et α le coefficient de dilatation de l'air. On voit que si z varie de $+\infty$ à $-\infty$, n varie de n_0 à 1, et la courbe des indices, comprise entre deux asymptotes $x = n_0$, $x' = 1$, a bien la forme que nous lui avons assignée.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU MIRAGE. — APPAREILS.

Malheureusement, lorsqu'on cherche, en partant d'une hypothèse admissible, telle que celle que nous venons de considérer, l'équation générale d'une trajectoire, elle se présente sous une forme si complexe (1) que toute discussion est impossible. Nous avons eu alors recours à l'expérience, en cherchant à réaliser des conditions analogues à celles que présente la nature. Nous avons transformé, à cet effet, l'une des expériences, déjà signalée, de Wollaston.

---

(1) Si l'on désigne par n_1 et n_2 les indices extrêmes du milieu, par x_0, z_0, n_0, i_0 les coordonnées, l'indice et l'angle d'incidence du point lumineux, par n l'indice à la hauteur z, et si l'on pose enfin, pour simplifier $n' = n_0 \sin i_0$, les équations d'une trajectoire sont

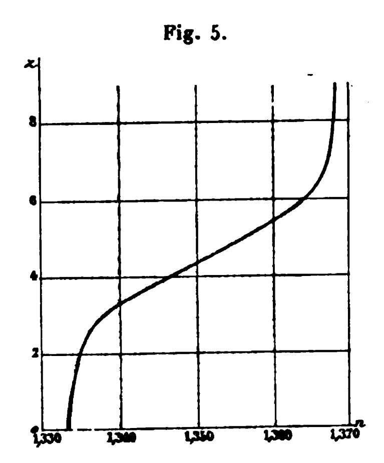
$$\frac{a}{n'}(x - x_0) = \frac{1}{\sqrt{n'^2 - n_1^2}} \arc\sin \frac{nn_1 - n'^2}{(n - n_1)n'} + \frac{1}{\sqrt{n_2^2 - n'^2}} \log\left(\frac{\sqrt{n_2^2 - n'^2} + \sqrt{n^2 - n'^2}}{n - n_2} + \frac{n_2}{\sqrt{n_2^2 - n'^2}}\right),$$

avec

$$a(z - z_0) = \log k \frac{n - n_1}{n_2 - n}.$$

Ce physicien superposait avec précaution, dans un flacon, deux liquides miscibles, tels que l'eau et l'alcool, puis abandonnait le tout à lui-même pendant quelques heures. Il s'était formé alors par diffusion une couche de mélange, par strates horizontales, dans laquelle l'indice variait d'une manière continue de celui de l'eau à celui de l'alcool. Comme de plus, dans ce cas particulier, le plus léger des deux liquides se trouve avoir l'indice le plus fort, l'analogie avec une masse d'air échauffée par le sol est complète. C'est ce que montre la *fig.* 5, qui repré-

Fig. 5.



Eau et alcool. Durée du mélange : 6 heures.

sente la courbe des indices, déduite des résultats de l'une de nos expériences (¹).

Wollaston se contentait de constater que si, plaçant l'œil à une faible hauteur au-dessus du niveau primitif de séparation des deux liquides, on examine un objet délié, on en voit des images multiples (²). Nous avons

(¹) Déduite de la forme d'une trajectoire pénétrant, sans mirer, dans l'eau.

(²) Au nombre de trois, dont deux droites et une renversée intermédiaire. Telle sera, en effet, la conséquence de nos expériences.

voulu aller plus loin et pouvoir étudier en détail la forme des trajectoires lumineuses dans un pareil milieu.

Description de l'appareil. — L'appareil employé con-

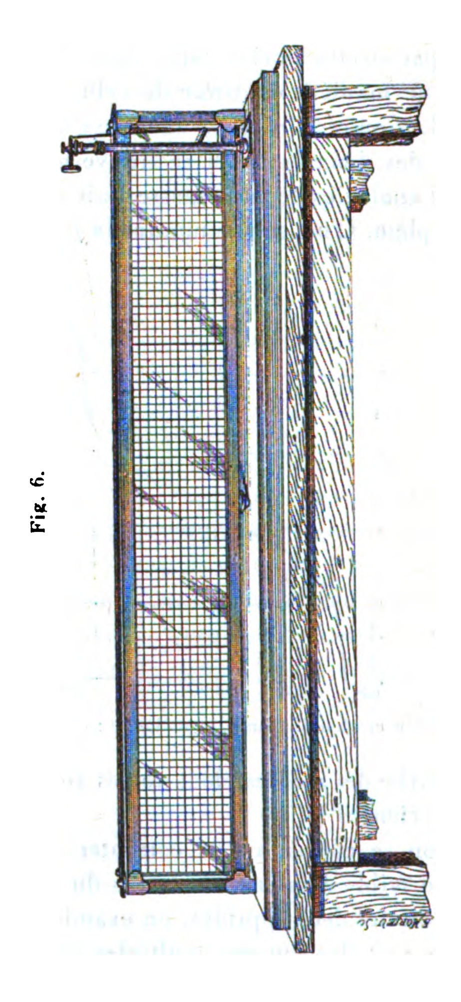


Fig. 6.

siste en une cuve fermée par des glaces parallèles, soutenues par une armature de laiton, de 1^{m} de long sur 5^{cm} de largeur et 15^{cm} de hauteur. On la remplit aux deux tiers

du liquide le plus dense, et l'on achève avec le plus léger. Pour éviter les mélanges irréguliers, on fait couler lentement le second liquide le long d'une tige de verre qui porte à son extrémité inférieure une large plaque de liège que l'on maintient constamment sur la surface libre du liquide. On laisse ces liquides se diffuser pendant quelques heures.

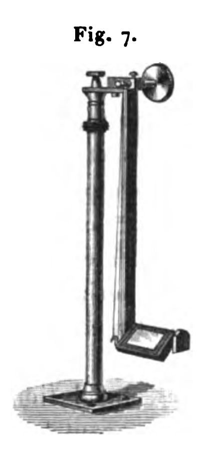
Pour obtenir une trajectoire, la lumière d'un arc électrique traverse deux fentes étroites horizontales, fixées l'une sur la lanterne, l'autre près de l'une des extrémités de la cuve. Distantes de 50^{cm} environ, elles délimitent un faisceau plan qui se transforme dans la cuve en une nappe cylindrique à génératrices horizontales, et dont la section droite a la forme de la trajectoire que l'on se propose d'étudier.

Les liquides employés, dissolution de sel marin ou de chlorure de calcium et eau, ayant des indices très peu différents, les trajectoires obtenues, très allongées, correspondent, sur tout leur parcours, à des angles d'incidence voisins de 90°. On peut dès lors, pour obtenir successivement diverses trajectoires, se contenter d'incliner progressivement la lanterne, placée à cet effet sur un pied de chambre photographique. Il est encore plus simple de suspendre, à peu de distance de la face d'entrée de la lumière dans la cuve, et à l'intérieur, un petit miroir. Celui que nous avons employé (*fig.* 6 et 7) était soutenu par une tige reliée à une colonne à crémaillère, et pouvait tourner autour d'un axe horizontal. Cet axe étant excentré, le miroir tendait à retomber par son propre poids : il était soutenu par un fil qui s'enroulait extérieurement sur un treuil. Il est facile, dans ces conditions, en amenant le faisceau incident à tomber horizontalement sur le miroir, à peu près au niveau de son axe de rotation, de faire varier progressivement l'incidence et d'obtenir en quelques instants toute une série de trajectoires issues d'un même

point. Cette expérience, visible de loin, est curieuse [1].

Lorsque les liquides sont parfaitement filtrés, le faisceau qui les traverse demeure complètement invisible. Deux méthodes ont été employées pour en relever la forme.

Fig. 7.



La première, d'un emploi un peu pénible, permet d'effectuer des mesures très précises : imaginons que l'on fasse descendre progressivement dans le liquide une très petite perle creuse de verre, fixée à l'extrémité d'une tige rigide métallique, verticale. Elle reste invisible jusqu'au moment précis où elle pénètre dans le faisceau lumineux, s'illumine brusquement alors d'un vif éclat, par réflexion totale à la surface de la bulle d'air, pour disparaître ensuite subitement.

Pour employer cette méthode, nous avons disposé parallèlement à la cuve le double rail, bien horizontal, d'un appareil de diffraction. L'un des chariots de ce même

---

(1) Ce miroir est simplement formé de deux lames de verre planes et non étamées, mastiquées sur leurs bords de manière à laisser entre elles une lame d'air. Sous l'incidence toujours presque rasante que l'on utilise, le faisceau lumineux réfléchi est intense, car il a subi la réflexion totale au contact du verre et de l'air.

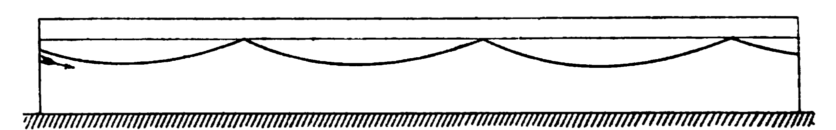
appareil, avec colonne à crémaillère, portait la perle de verre à l'extrémité d'une sorte de double potence. La tige portait un repère qui se déplaçait devant une règle graduée en demi-millimètres, et l'on en estimait la position à $0^{mm},1$ près. On admettait, comme ordonnée correspondant à une abscisse donnée, la moyenne des ordonnées correspondant au commencement et à la fin de l'illumination en jaune de la perle (la dispersion était sensible): ces deux nombres sont très voisins lorsqu'on réduit suffisamment la largeur des fentes éclairantes. Nous ne rapporterons pas les résultats obtenus dans ces expériences, qui avaient principalement pour but de voir s'il était possible d'appliquer la détermination de la forme d'une trajectoire lumineuse à l'étude des lois de la diffusion des liquides.

L'autre méthode, moins précise, mais suffisante pour la suite, a l'avantage d'être très rapide, condition nécessaire pour pouvoir relever un certain nombre de trajectoires correspondant à un même état des milieux. Nous immergeons dans la cuve une plaque de cuivre peinte en blanc, portant une série de traits noirs horizontaux et verticaux, distants de 1^{cm}. Cette plaque est disposée dans un plan vertical suivant une grande diagonale de la cuve. Dans ces conditions, le faisceau cylindrique qui traverse la cuve y dessine sa trace sous la forme d'une ligne lumineuse que l'on peut rendre aussi déliée qu'on le désire, pour effectuer une mesure, ou, au contraire, large pour la rendre visible de loin. Il est facile, dans le premier cas, de relever en deux ou trois minutes les abscisses et les ordonnées d'une série suffisante de points d'une trajectoire pour pouvoir en étudier à loisir la forme [1].

[1] Ces trajectoires ne sont en général visibles que sur une partie de leur longueur, mais on eut soin, pour chacune d'elles, d'en relever un nombre suffisant de points voisins du sommet, pour que l'on pût déterminer sans ambiguïté l'abscisse de ce point important, par les moyennes, deux à deux, des abscisses correspondant à des ordonnées égales.

Signalons encore une troisième disposition qui permet, avec l'eau et l'alcool, de réaliser une élégante expérience de cours. Elle consiste à dissoudre dans l'alcool une quantité très faible de fluorescéine [1], l'alcool étant employé sous une épaisseur de 2^{cm} au plus. Au bout de quelques heures (la diffusion de l'eau et de l'alcool est assez lente), on fait pénétrer dans la cuve le faisceau plan de lumière, au niveau de l'alcool, dans une direction très peu inclinée de haut en bas. On obtient dans ces conditions une sorte de guirlande lumineuse d'un très bel effet (*fig.* 8), due à

Fig. 8.



une succession de mirages et de réflexions totales à la surface libre de l'alcool.

CONSTRUCTION GRAPHIQUE DES TRAJECTOIRES ISSUES D'UN POINT ET DE LA CAUSTIQUE CORRESPONDANTE : PREMIÈRE MÉTHODE.

Le problème général que nous nous proposions était, étant donné un milieu constitué par deux liquides superposés partiellement diffusés, de construire un nombre suffisant de trajectoires issues d'un même point, et de déterminer la forme de leur enveloppe. Les seules expériences, faites à ce sujet, dont nous rapporterons les résultats, sont relatives à l'eau et à une dissolution concentrée de sel marin (25° Baumé). Ces liquides ont l'avantage, entre autres, de présenter une différence des indices extrêmes plus considérable que l'eau et l'alcool. Un incon-

---

[1] L'alcool ne doit contenir qu'une trace de fluorescence; la fluorescence s'accroît en effet dans de fortes proportions par le mélange avec l'eau.

vénient, secondaire d'ailleurs, réside dans ce fait que le liquide le plus dense étant en même temps le plus réfringent, le mirage artificiel obtenu se produit en sens inverse du mirage naturel. Il suffira, pour appliquer à ce dernier les résultats de notre étude, de retourner toutes les figures qui suivront.

Deux méthodes ont été successivement utilisées pour discuter les résultats des expériences. L'une et l'autre reposent sur cette remarque : pour un état donné du milieu, une trajectoire quelconque est entièrement définie, comme forme, si l'on se donne l'ordonnée de son point de mirage. En d'autres termes, toutes les trajectoires dont la tangente horizontale est au même niveau sont identiques de forme.

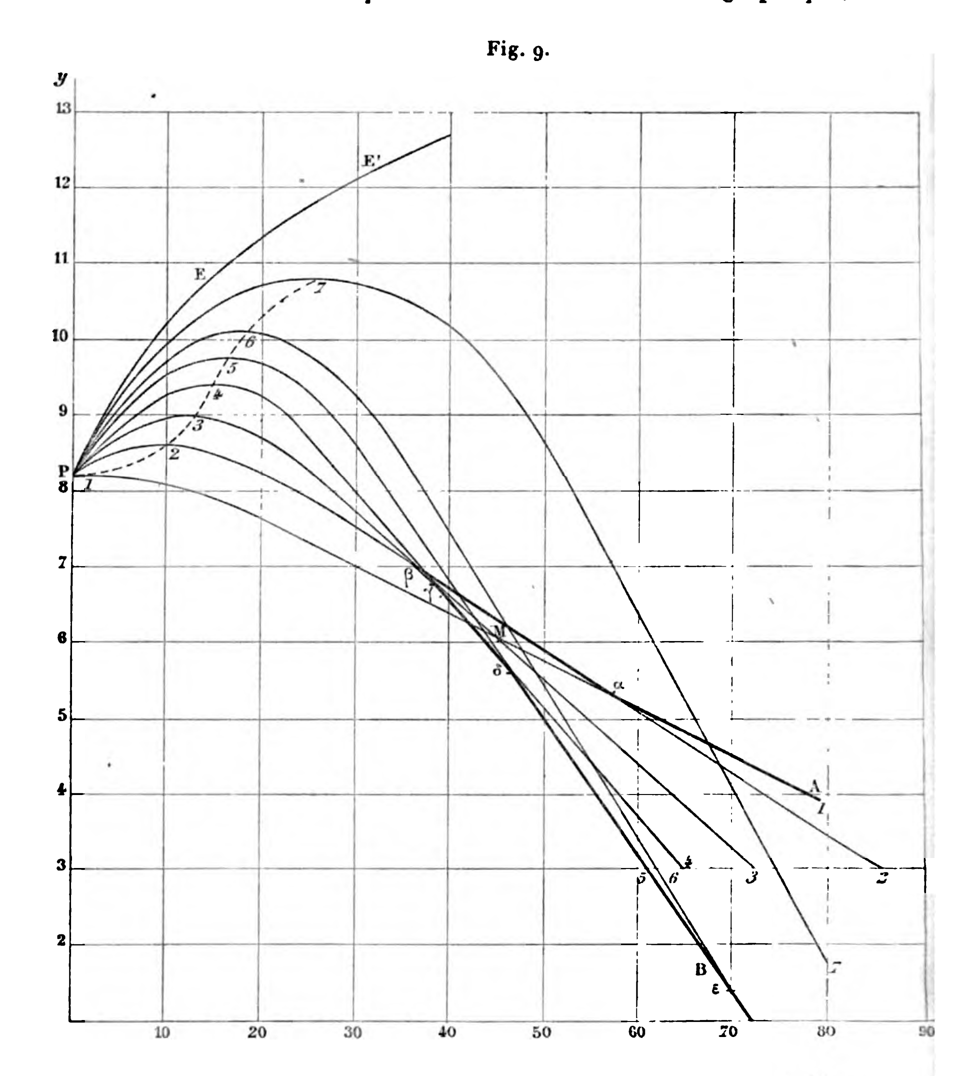
La première méthode utilise directement les trajectoires étudiées expérimentalement. Si elle est moins précise que l'autre, elle nous permettra de mettre en évidence les principaux faits sur lesquels nous devons porter notre attention.

Méthode des gabarits. — Un certain nombre de trajectoires ayant été obtenu, nous en construisons des gabarits en carton mince, chacun d'eux étant limité, en bas, par un bord rectiligne, correspondant à un plan horizontal, d'ordonnée o. Ces gabarits obtenus, pour tracer une série de trajectoires issues d'un point situé à une hauteur donnée, il suffit de les placer l'un après l'autre sur une même feuille de papier, en ayant soin, d'une part, d'en faire passer le contour par le point choisi, et de l'autre d'en faire coïncider le bord rectiligne avec l'horizontale, tracée d'avance, correspondant au niveau o. On relève le contour de chacun d'eux.

La *fig.* 9 ainsi obtenue est très instructive, car elle met en évidence, par la série des points d'intersection des trajectoires voisines, prises deux à deux, α, β, γ, δ, ε, la forme de la caustique (que l'on a jugé inutile de tracer),

et la manière assez inattendue dont elle est engendrée. Parmi les conséquences de cette construction graphique,

Fig. 9.



nous indiquerons les suivantes, fort différentes de celles de la théorie de Biot.

1° La caustique est formée de deux branches βA, βB, présentant en β un point de rebroussement. La branche supérieure, qui correspondrait seule à la caustique de Biot, n'a nullement la forme parabolique, et sa convexité est nettement tournée en sens inverse de celui qu'il lui assigne. Si, d'ailleurs, nous considérons, parmi toutes les trajectoires issues de P, celle qui a son point de mirage en ce point P, elle forme la limite entre les trajectoires qui ont leurs points de mirage à droite de l'axe des z, engendrant par suite la branche considérée de la caustique et celles qui, ayant leurs points de mirage à gauche de cet axe, engendrent la branche de la caustique, symétrique de celle-ci par rapport à l'axe des z. La branche supérieure de la caustique lui est donc asymptote.

2° Si nous considérons la branche descendante βB de la caustique, nous trouvons une divergence plus frappante encore avec la théorie de Biot. Ce n'est plus, ainsi qu'il l'avait trouvé, une simple trajectoire, celle qui mire au niveau du sol; c'est une véritable branche de la caustique, qui existe même dans un milieu indéfini, et qui est engendrée par une série de trajectoires qui traversent toutes la branche supérieure de la caustique.

3° Cette dernière remarque est importante. Si nous cherchons, en effet, les trajectoires qui, issues d'un point quelconque pris à l'intérieur de la caustique, tel que M, peuvent aboutir en P, là où nous supposons placé l'œil de l'observateur, nous en trouvons tout d'abord deux qui, comme dans la figure dessinée par Biot (*fig.* 3), sont tangentes à la branche supérieure βA de la caustique; mais nous en trouvons une troisième, qui traverse la branche βA de la caustique, et vient engendrer la branche βB de cette dernière. Donc, *dans un milieu indéfini, le phénomène normal du mirage consiste dans la production de trois images*. Il est en effet possible, même avec les données actuelles, de montrer que, dans un milieu indéfini,

cette existence de trois images s'étend à la totalité de l'espace intérieur de la caustique.

Considérons à cet effet deux trajectoires particulières, l'une Pβ3, qui passe sensiblement par le sommet de la caustique, dont l'angle initial d'incidence en P est i, l'autre PEE', directement observée également, qui forme très sensiblement la limite entre les trajectoires susceptibles de mirer, et celles qui pénètrent sans mirer dans le liquide supérieur. Son angle initial d'incidence en P est i_e donné par la condition

$$n_0 \sin i_c = n_2,$$

n_0 étant l'indice au niveau de P, n_2 celui de l'eau pure.

Si nous envisageons dès lors toutes les trajectoires partant de P sous un angle d'incidence décroissant progressivement de i à i_e, on voit que l'ordonnée du point de mirage correspondant croît indéfiniment (d'après la loi même des variations de l'indice avec la hauteur), et l'abscisse de ce même point croît elle-même indéfiniment puisqu'il reste toujours à droite de la trajectoire PE. De plus, toutes les trajectoires ainsi considérées sont celles qui engendrent la branche descendante βB de la caustique.

Par le point P, menons une horizontale Px', qui rencontre en P' la trajectoire Pβ3. Imaginons un point mobile N, se déplaçant de P' en x'. A chacune de ses positions, quelque éloignée qu'elle soit de P', correspondra toujours une trajectoire passant par N et par P, et dont l'ordonnée du point de mirage croît quand N s'éloigne de P' vers x'. Il en résulte immédiatement que par tout point pris à l'intérieur de la caustique passe une trajectoire engendrant la branche βB de la caustique, et que, par suite, à tous ces points correspondent trois images, du moins dans un milieu indéfini.

On voit par là le rôle important que joue, dans le mi-

rage naturel, la présence du sol. Nous aurons l'occasion de l'étudier de plus près.

4° Nous ne ferons que signaler la forme du lieu des sommets des trajectoires, singulièrement différente de la forme elliptique qui résulte de la théorie de Biot. En particulier cette courbe est, on le voit immédiatement d'après ce qui précède, asymptote à la trajectoire émergente limite PE.

ÉTUDE DU MIRAGE PAR LA MÉTHODE DES COURBES AUXILIAIRES.

Quelque importants que soient les résultats de cette première discussion, il était nécessaire, pour la compléter, de trouver une méthode qui permît de déduire des quelques trajectoires directement déterminées par l'expérience toutes celles dont on pouvait avoir besoin. C'est en cherchant à résoudre ce problème que nous nous sommes trouvés réaliser une méthode qui permet de discuter, dans tous les cas possibles, tous les détails du phénomène.

Prenons trois axes de coordonnées rectangulaires. Suivant Ox et Oz, nous porterons les abscisses et ordonnées des trajectoires, et suivant Oy les ordonnées du point de mirage de chacune d'elles, de telle sorte que l'intersection de la surface ainsi obtenue par le plan $y = b$ soit la trajectoire qui mire à la hauteur b. La surface n'est pas encore complètement déterminée, puisque les abscisses de chaque trajectoire ne sont données qu'à une constante près. Pour achever de la définir, nous supposerons qu'il s'agisse d'étudier le cas où toutes les trajectoires sont assujetties à passer par un point donné $x = 0$, $z = c$. Il faudra que l'un quelconque des deux points $z = c$ de chaque trajectoire soit contenu dans le plan zOy, de telle sorte que la section de la surface par ce plan soit la droite $z = c$. Comme, d'ailleurs, sur chaque trajectoire se trou-

vent deux points de même ordonnée c, on voit qu'en amenant l'un et l'autre dans le plan yOz, on se trouve engendrer une surface à deux nappes, ayant ce plan yOz comme plan de symétrie.

Il importe, pour la suite, de signaler une propriété de cette surface. Sur la trajectoire dont le point de mirage a pour ordonnée c, les deux points $z = c$ sont confondus. L'intersection de la surface avec le plan $y = c$ est donc une ligne double, et son plan tangent, tout le long de cette ligne, est le plan $y = c$.

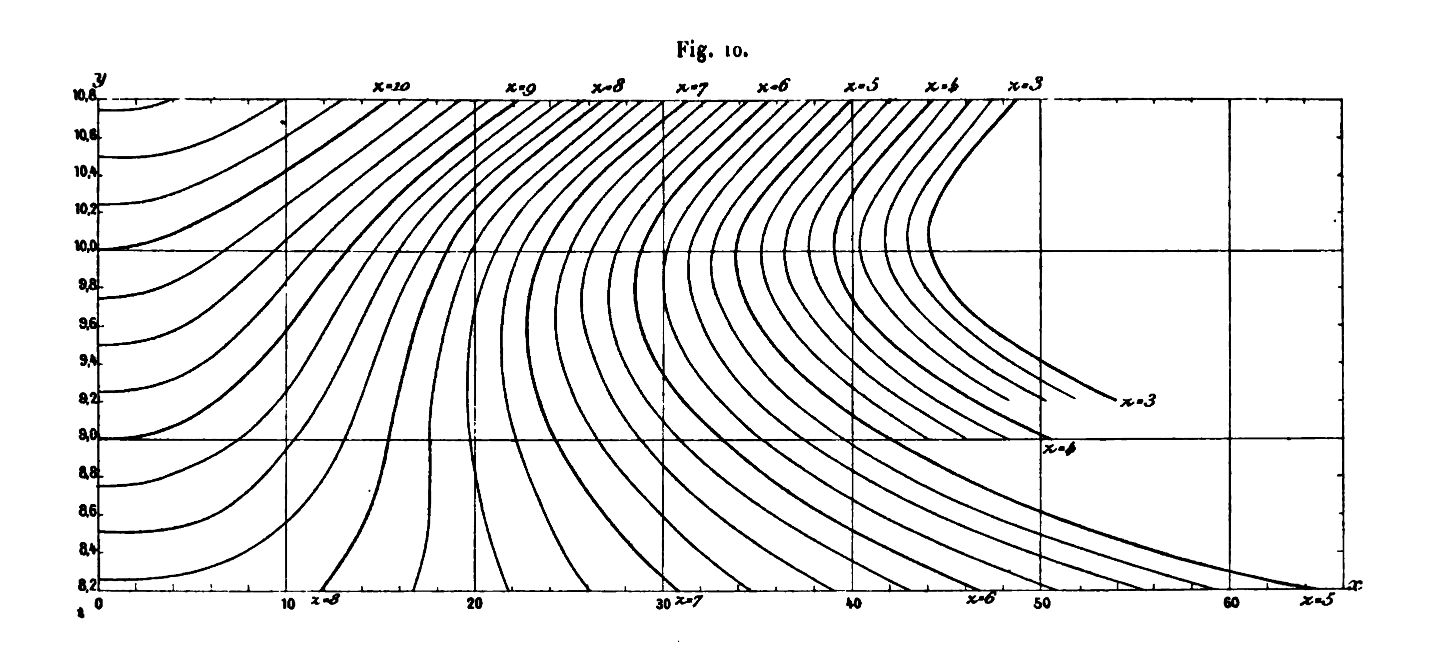
Il est particulièrement commode, pour figurer cette surface, d'en tracer les lignes de niveau, intersections de la surface par des plans équidistants parallèles à xOy, ou leurs projections sur ce plan qui en sont les reproductions en vraie grandeur (représentation en projections cotées). Nous allons indiquer le tracé de ces courbes.

Nous prenons à cet effet, comme intermédiaires, les courbes de niveau d'une surface auxiliaire S, définie comme la précédente, sauf la condition essentiellement différente, que le point de mirage de chaque trajectoire se trouve contenu dans le plan zOy. Cette surface n'est plus qu'à une nappe et ses courbes de niveau (*fig.* 10), dont chacune se trouve déterminée par autant de points que l'on a observé de trajectoires mirant à un niveau supérieur à sa cote, ont une forme assez simple pour que l'on puisse, en les traçant d'un trait continu, corriger quelques erreurs d'expériences.

Toutes ces courbes, ainsi qu'il est facile de l'établir, rencontrent normalement le plan des yOz (au point $y = z$) et ont, en ce point, un rayon de courbure égal à celui de la trajectoire qui mire à ce niveau. On n'a figuré que la moitié de chacune de ces courbes, celle qui est à droite du plan de symétrie zOy (eau et dissolution saturée de sel marin, niveau initial de séparation des deux liquides : $9^c,70$; durée de la diffusion : trois heures).

Il est facile de passer des courbes de niveau de cette

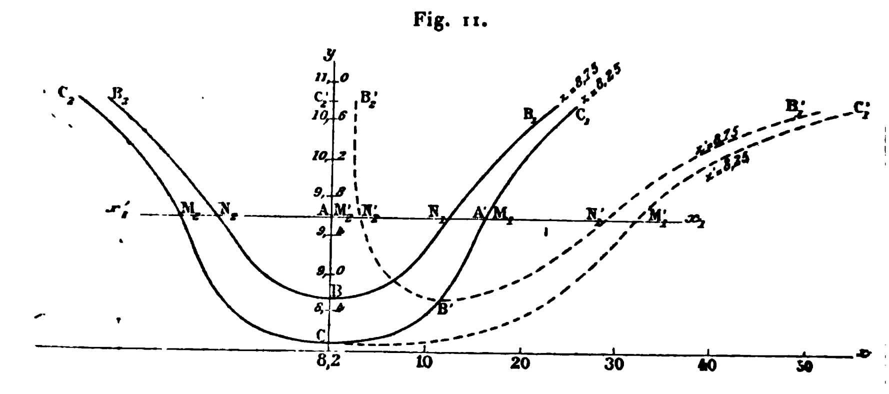
Fig. 10.


y
10,8
10,6
10,4
10,2
10,0
9,8
9,6
9,4
9,2
9,0
8,8
8,6
8,4
8,2
0
10
20
30
40
50
60
x
x=20
x=9
x=8
x=7
x=6
x=5
x=4
x=3
x=3
x=4
x=8
x=7
x=6
x=5

surface S à celles de l'une des surfaces précédemment définies, C, telle que l'un des points d'ordonnée $z = c$ de chaque trajectoire soit contenu dans le plan des zOy.

Nous remarquerons tout d'abord, à cet effet, qu'il est facile de déduire de l'examen de la figure que nous venons d'obtenir, la forme d'une trajectoire quelconque, celle, par exemple, dont le point de mirage est au niveau a (tel était le but que nous nous étions tout d'abord proposé). Il suffit, par le point correspondant A ($x = 0, y = a$) de cette figure, de mener une parallèle à l'axe des x et de lire les abscisses des points de rencontre $M_1 N_1$, etc., avec les diverses courbes de niveau. On obtient ainsi les ordonnées et les abscisses, comptées à partir de l'abscisse du sommet, d'autant de points de la trajectoire cherchée (courbes en traits pleins de la *fig.* 11, reproduction partielle et réduite de la *fig.* 10 dédoublée).

Fig. 11.



Pour obtenir la surface C, nous devons faire glisser chaque trajectoire, celle, par exemple, que nous venons de considérer, jusqu'à ce que l'un de ses points d'ordonnée c vienne dans le plan zOy. Or, par suite de ce déplacement, si nous supposons que la courbe $C_1 C C_2$ soit précisément la courbe de niveau de cote c, de la surface S, et $B_1 B B_2$ une autre courbe de niveau quelconque de cette même surface, tous les points cotés de la droite $x_1 x'_1$

glisseront en même temps, et cela de telle sorte que leurs distances, restant constantes, le point M_2, par exemple, vienne en A. Les points obtenus, N'_2, M'_2 (confondu avec A), A′ (confondu avec M_1), M'_1, N'_1 seront autant de points des courbes de niveau correspondantes de la surface cherchée, C. L'autre nappe de la surface C s'obtient de même en amenant, par un glissement analogue, le point M_1 en A ([1]). Il suffit d'ailleurs de marquer ceux de ces points qui tombent à droite de l'axe des y. Remarquons que, à la suite de cette transformation, la courbe C_1CC_2 se trouve représenter la projection sur le plan des xOy du lieu des sommets des trajectoires ainsi déplacées.

La *fig.* 12, qui reproduit en partie le résultat de cette construction (niveau du point P : $z = 8^{cm},25$), met en évidence la forme complexe des courbes de niveau obtenues. Il n'est pas étonnant dès lors que si nous avions cherché à les construire directement, sans passer par l'intermédiaire de la surface S, de forme beaucoup plus simple, les erreurs d'expériences, même faibles, en auraient pu masquer d'importantes particularités. Toutes ces courbes de niveau sont tangentes à la droite $y = c$; cela résulte de ce que la surface C est tangente, ainsi que nous l'avons établi, au plan $y = c$, qui limite la figure à la partie inférieure. Par contre, elle s'étendrait sans limite vers le haut (puisqu'il existe des trajectoires mirant à toute hauteur). Elle se trouve bornée en fait par la dernière trajectoire qu'il nous ait été possible de relever.

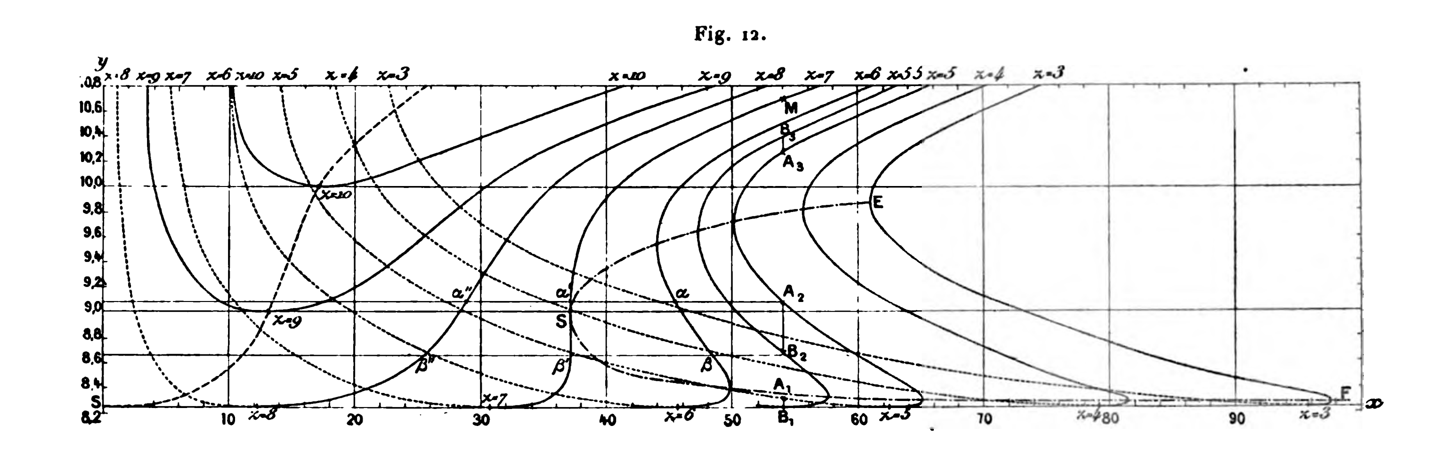
L'avantage de cette construction est qu'au moyen de la figure que nous venons d'obtenir nous pouvons étudier immédiatement, dans leurs moindres détails, toutes les particularités du phénomène.

A. Proposons-nous tout d'abord de construire la ou les trajectoires qui font voir à l'observateur dont l'œil est

---

([1]) Cette transformation est très rapide si, après avoir dessiné la *fig.* 10, on la découpe en bandes étroites parallèles à l'axe des x.

Fig. 12.



situé en P ($x = 0$, $z = 8^{cm},25$) un point M d'un objet dont les coordonnées sont, par exemple, pour commencer par un cas simple, $x = 54^{cm}$, $z = 7^{cm}$. Nous devons chercher tout d'abord sur la surface C le ou les points dont les coordonnées sont celles du point M donné; nous trouvons qu'il est unique, et nous le désignerons, sur la *fig.* 12, par la même lettre M.

La troisième coordonnée de ce point de la surface étant $y = 10^{cm},68$, nous en concluons : 1° qu'il n'existe qu'une seule trajectoire contribuant à faire voir le point considéré, dont l'image est par suite unique; 2° que cette trajectoire a son point de mirage à la hauteur 10,68. Si nous voulons la construire, il ne nous reste qu'à tracer sur la *fig.* 12 une parallèle à l'axe des x passant par M, et à chercher les abcisses des points d'intersection de cette droite avec les diverses courbes de niveau. Ce sont les abscisses d'autant de points de la trajectoire cherchée, points dont les ordonnées sont celles des courbes de niveau correspondantes.

B. Supposons qu'il s'agisse d'effectuer la même construction pour un point A, dont les coordonnées sont $x = 54^{cm}$, $z = 5^{cm}$. Nous trouvons que sur la courbe de niveau $z = 5$ existent trois points d'abscisses 54^{cm}, dont les troisièmes coordonnéés sont : $y_1 = 8^{cm},32$; $y_2 = 9^{cm},08$; $y_3 = 10^{cm},26$. Nous en concluons qu'il existe trois trajectoires différentes, susceptibles de faire voir de P le point A considéré, trajectoires dont les hauteurs des points de mirage sont y_1, y_2, y_3, et qu'il est facile de construire comme précédemment. Ce sont les trajectoires A_1, A_2, A_3 de la *fig.* 13.

C. Proposons-nous dès lors de déterminer la forme de la caustique, ou enveloppe des trajectoires issues de P. Il faut, pour qu'un point C de coordonnées x_1, z_1 soit un point de cette enveloppe, qu'en effectuant la même construction deux des trois trajectoires obtenues soient

confondues. Il faut par suite que, sur la *fig.* 12, la droite $x = x_1$ soit tangente à la courbe de niveau $z = z_1$. Nous sommes donc conduits à mener des tangentes parallèles à l'axe des y à chaque courbe de niveau et à déterminer leurs points de contact. Les coordonnées x et z de l'un quelconque de ces points sont celles d'un point de la caustique. Le lieu ainsi obtenu est tracé en traits et points sur la *fig.* 12. Cette courbe est tangente à l'une des courbes de niveau, qui présente, au point de contact, un point d'inflexion à tangente parallèle à Oy.

D. Il nous serait facile de déduire de la même construction ce que nous savons déjà : 1° que tout point situé en dehors de la caustique ne donne jamais qu'une seule image, mais en donne toujours une. Le point figuratif correspondant de la surface est lui-même unique (tel que M) et situé en dehors de la courbe figurative de la caustique, ESF ; 2° qu'à un point situé à l'intérieur de la caustique correspond toujours trois images, du moins dans un milieu indéfini. Les points figuratifs correspondants de la surface sont au nombre de trois (A_1, A_2, A_3) : l'un est toujours à l'intérieur de la courbe figurative de la caustique, les deux autres toujours à l'intérieur. Cette dernière remarque est importante.

E. Nous pouvons aller plus loin et voir, dans chaque cas, quelles sont les orientations des images d'un objet donné. Nous remarquerons à cet effet avec Biot (nous croyons inutile de l'établir) qu'une image donnée est droite si les deux trajectoires de même nature, partant des extrémités de l'objet et aboutissant à l'œil de l'observateur, ne se rencontrent pas dans cette partie de leurs trajets; elle est renversée si elles se croisent dans ce même intervalle. Nous considérons à cet effet un objet vertical AB, tout entier compris à l'intérieur de la caustique, et dont les coordonnées des extrémités sont, pour A, $x = 54^{cm}$, $z = 5^{cm}$; pour B, $x = 54^{cm}$, $z = 5^{cm},5$. Soient $A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3$

les points figuratifs correspondants, dont les troisièmes coordonnées sont y_1, y_2, y_3; y'_1, y'_2, y'_3. Nous nous proposons de démontrer que, des trois images de cet objet, deux sont droites, une seule renversée, et que cette dernière correspond aux trajectoires déterminées par les points figuratifs A_2 et B_2 situés à l'intérieur de la courbe ESF figurative de la caustique.

Proposons-nous à cet effet de construire les deux trajectoires aboutissant à P et correspondantes à A_2 et B_2. Menons les deux parallèles à l'axe des x par A_2 et B_2 et considérons leurs points de rencontre α, β; α', β'; α'', β'', ..., avec les courbes de niveau de plus en plus élevées. On voit immédiatement que l'angle des cordes $\beta\alpha$, $\beta'\alpha'$, $\beta''\alpha''$, ..., avec la direction positive de l'axe des y, d'abord négatif, devient nul (à peu près pour la courbe de niveau $z = 7$) puis positif. Soit $\alpha'\beta'$ la corde parallèle à l'axe des y. Les deux points α' et β' de la surface ont même x et même z, qui sont par suite les coordonnées du point d'intersection des deux trajectoires considérées. Les deux trajectoires définies par A_2 et B_2 se coupent donc entre l'objet et l'œil de l'observateur; elles donnent naissance à une image renversée. Par contre, si l'on effectue la même construction pour A_1 et B_1 ou pour A_3 et B_3, les angles [1] des cordes correspondantes avec l'axe des y demeurent toujours de même signe; les trajectoires correspondantes donnent naissance à des images droites.

Lorsqu'il existe trois images d'un objet, une seule d'entre elles est toujours renversée, les deux autres droites. Comme d'ailleurs la trajectoire qui correspond à A_2 a son ordonnée du point de mirage intermédiaire entre celles des trajectoires correspondant à A_1 et A_3, sa direction en P

---

[1] Sachant que deux trajectoires issues de P ne peuvent se rencontrer qu'au delà de leurs sommets, nous n'avons à considérer que les cordes $\alpha\beta$, $\alpha'\beta'$, etc., situées à droite de la ligne lieu des sommets des trajectoires.

est intermédiaire entre celles des deux autres. L'image renversée est toujours comprise entre les deux images droites.

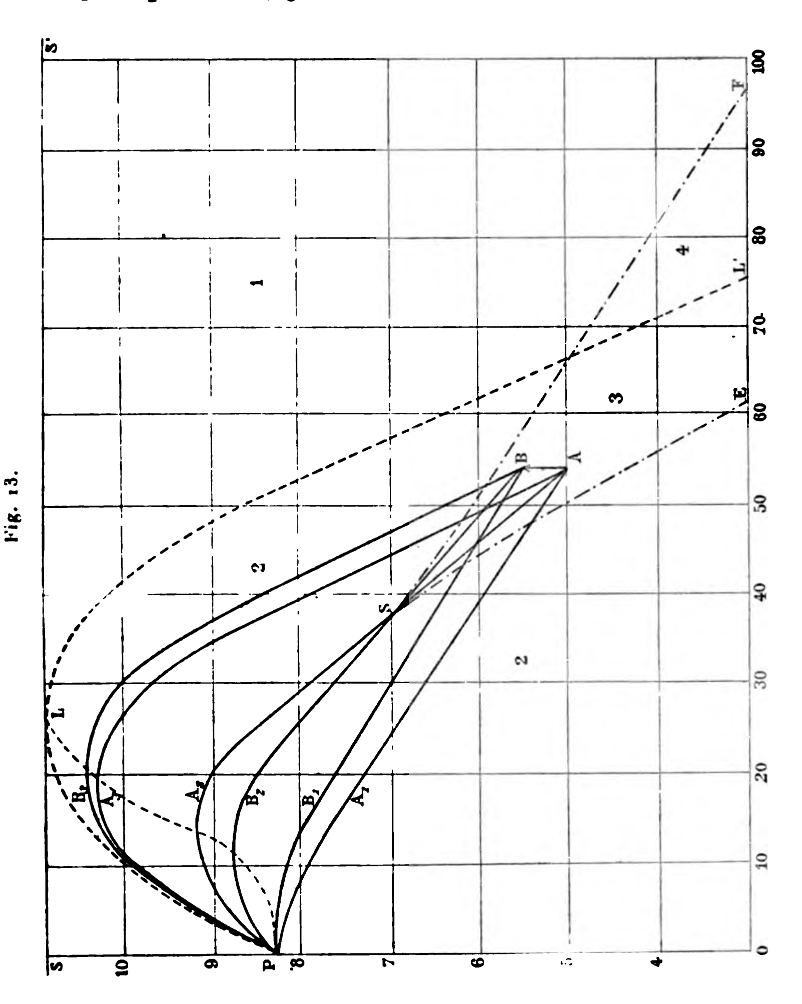
Cette existence et cette disposition des trois images ont été établies par Wollaston, mais la démonstration qu'il en donne est, comme sa théorie même, absolument insuffisante. La théorie de Biot, par contre, ne peut rendre compte que de l'existence de deux images seulement.

Pour achever de mettre en évidence les particularités des phénomènes que nous venons d'étudier, nous avons déduit de la figure précédente la *fig.* 13, et construit, dans le cas de l'objet AB que nous avons considéré, les six trajectoires participant à la formation de ses images. Cette figure met nettement en évidence un fait important. Des trois images obtenues, celle qui est la plus déviée (du côté du milieu le moins réfringent) est constituée par deux trajectoires qui aboutissent en P sous des angles d'incidence très voisins. L'image droite la plus déviée est donc toujours très aplatie. Il serait d'ailleurs imprudent de tirer, au sujet des dimensions relatives des images, d'autres conclusions, qui risqueraient de n'être nullement applicables aux cas du mirage naturel, pour lequel la différence des indices extrêmes est incomparablement plus petite qu'avec les liquides employés.

ROLE DU SOL DANS LE MIRAGE NATUREL.

Si nous voulons appliquer au mirage naturel les conséquences de notre étude, nous devrons nécessairement tenir compte de la présence du sol, qui les modifie notablement. Nous supposerons à cet effet que, dans la *fig.* 13, la ligne SS représente la surface du sol, que nous devons imaginer située au-dessus de cette ligne puisque, pour appliquer cette figure au mirage naturel nous devons la supposer retournée. Soit alors PLL′ la trajectoire dont le point de mirage se trouve au niveau du sol. L'espace

situé à droite de la verticale passant par P se trouve partagé en plusieurs régions :


Fig. 13.

1° Dans l'espace 1 situé entre le sol et la partie LL′ de cette trajectoire limite à droite de son point de mirage, *aucun objet* ne sera visible de P, car toutes les trajectoires correspondantes sont arrêtées par le sol.

2° Dans tout l'espace 2 compris à gauche de cette même branche LL′ de la courbe limite, mais *en dehors de la caustique,* les objets sont visibles mais sont vus simples et droits.

3° Dans l'espace 3 intérieur à la caustique, mais à gauche de la trajectoire limite LL′, les objets donneront trois images, dont une renversée intermédiaire entre les autres. Les trois trajectoires dont nous avons établi l'existence parviennent en effet en P, sans rencontrer le sol.

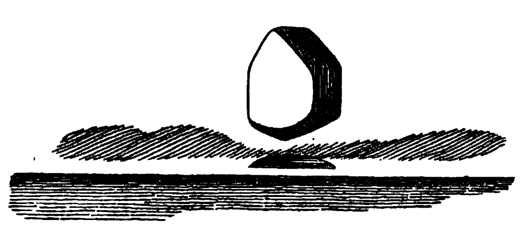
4° Enfin, dans l'espace 4 intérieur à la caustique, mais à droite de la courbe limite, celle des trois trajectoires qui donnerait naissance à l'image la plus déviée est arrêtée par le sol. Il n'existe plus que deux images d'un objet, une droite et une renversée, cette dernière étant la plus rapprochée du sol.

On voit que ce dernier cas est le plus fréquent, c'est celui du mirage ordinairement observé. On conçoit même qu'il arrive le plus souvent que le sommet S de la caustique complète se trouve lui-même au-dessous du niveau du sol, et dans ce cas à aucune région de l'espace ne correspond la production de trois images. La troisième image peut d'ailleurs, tout en existant, passer inaperçue, à cause de son aplatissement. Il n'est pas étonnant, pour ces diverses raisons, qu'elle n'ait été que très rarement signalée, quoiqu'elle l'ait été, en particulier, par Vince et par Biot.

L'observation suivante de ce dernier mérite à ce point de vue d'être citée : « Une petite cabane éloignée de 4236^{m} nous présenta *trois images, deux droites et une renversée, entre les deux autres* (*fig.* 14, reproduction de la *fig.* 59 du Mémoire de Biot). Mais *l'image inférieure était extrêmement aplatie,* et c'était le sens de sa convexité seule qui indiquait sa direction. » On ne peut qu'être frappé de la concordance entre l'aspect du phénomène ainsi décrit et celui qui résulte de notre étude. Ne pouvant

d'ailleurs expliquer directement cette troisième image, Biot est obligé d'avoir recours à une hypothèse, et ajoute :





« Peut-être les ondulations du terrain contribuaient-elles à ce phénomène en multipliant les branches de la caustique ([1]). »

Sans avoir l'intention de passer en revue tous les phénomènes observés par divers auteurs, et d'en chercher l'explication, nous ajouterons quelques remarques relatives aux propriétés du sommet de la caustique.

Ce sommet S, étant un point de rebroussement de l'enveloppe des trajectoires issues de P, peut être regardé comme une véritable image de ce dernier point, au même degré que l'image d'un point donné par un miroir ou une lentille dépourvus d'aplanétisme, car cette dernière est également, en réalité, le sommet d'une caustique (cette analogie est plus frappante si, dans ce dernier cas, on envisage uniquement les trajectoires situées dans un même plan passant par l'axe secondaire du point lumineux). De là plusieurs conséquences :

La première est la réciprocité du point lumineux P et du sommet S de la caustique correspondante. En d'autres termes, si on imagine un point lumineux situé en S, le sommet de la caustique correspondante est en P.

La seconde conséquence est que si l'œil d'un observateur

([1]) *Loc. cit.*, p. 228 et suivantes.

étant supposé placé en S, un peu en avant, ou un peu en arrière, il regarde un point lumineux très petit situé en P, il le verra, par suite de l'étendue de la pupille, et de la pénétration consécutive, dans l'œil d'une série de trajectoires issues de P, sous l'aspect d'une ligne lumineuse verticale. Ce phénomène, quoique rare, doit s'observer plus fréquemment si l'on remplace l'œil par une lunette, à cause de la surface plus grande de l'objectif. L'aspect singulier que nous venons de décrire a été effectivement observé à plusieurs reprises par Biot (1).

REPRODUCTION DIRECTE DE LA CAUSTIQUE. — APPLICATIONS.

Il est intéressant, par suite du rôle important de la caustique du mirage, de pouvoir l'observer directement; une légère transformation de notre appareil permet de le faire. Des deux fentes qui limitent ordinairement le faisceau nous supprimons celle qui est la plus rapprochée de la cuve et la remplaçons par une lentille cylindrique, à court foyer, à génératrices horizontales. L'autre fente est un peu élargie. Dans ces conditions, nous produisons de cette dernière une image horizontale très étroite qu'il est loisible d'amener à tomber sur le miroir éclairant, au niveau de son axe de rotation. Au delà de cette image, la lumière forme un faisceau divergent de trajectoires qui viennent dessiner sur l'écran leur enveloppe avec une netteté de contours parfaite. Cette expérience se prête à plusieurs applications.

1° Après avoir ainsi produit la caustique, dans des conditions données, et en avoir relevé le contour, nous supprimons tous les accessoires, y compris le miroir éclairant, et plaçons l'œil au niveau du miroir, le plus près possible de la paroi de la cuve. Si l'on vient alors à faire

(1) *Loc. cit.*, p. 13 et suivantes.

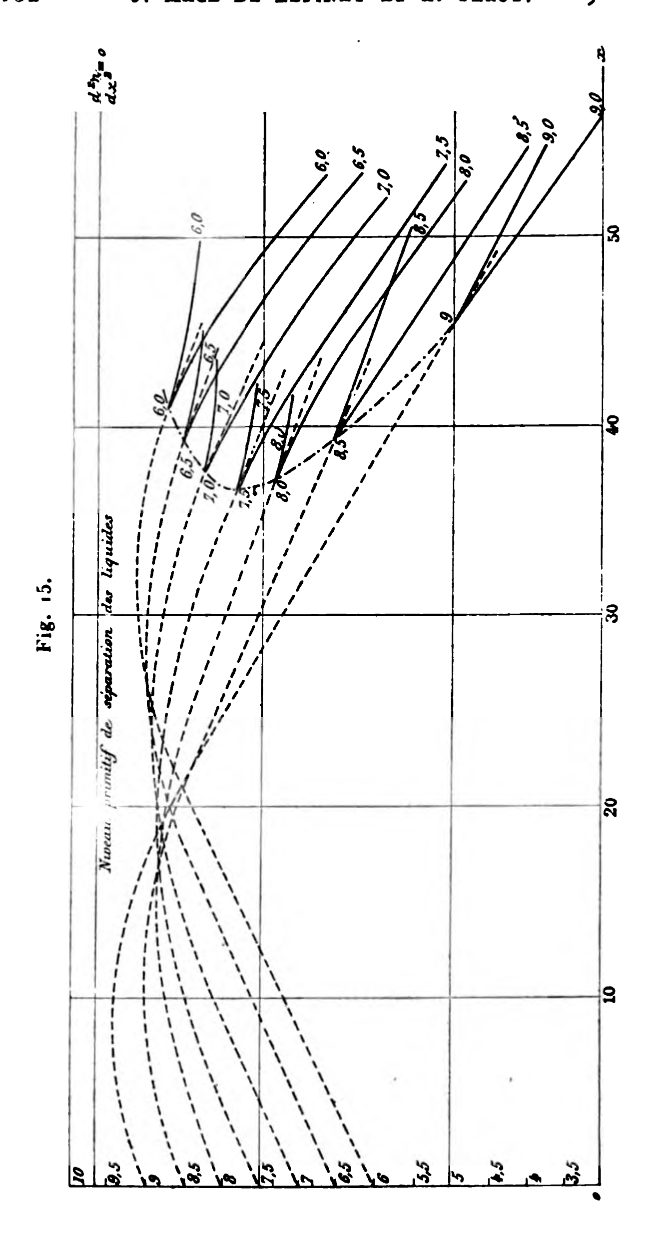
descendre dans le liquide et vers l'autre extrémité de la cuve un petit objet, soutenu par une tige rigide, l'observateur en voit les trois images tant que l'objet se trouve compris entre les deux branches de la caustique, et n'en voit plus qu'une dès qu'il sort de la caustique, dans un sens ou dans l'autre.

2° Nous nous sommes proposé d'étudier, au moyen de cette même disposition, les conditions les plus favorables à la production du mirage. Il suffit, à cet effet, de chercher comment se déforme la caustique lorsqu'on fait varier les conditions du phénomène et d'examiner en particulier dans quel cas le sommet de la caustique est le plus rapproché possible du point lumineux. Les *fig.* 15 et 16 nous paraissent intéressantes à ce sujet.

La première correspond à un état des liquides identique à celui que nous avons pris pour type, et auquel se rapportent toutes les figures précédentes. On a, pour six positions successives du point lumineux P, relevé la forme de la caustique ainsi que celle d'une trajectoire, celle qui passait sensiblement par le sommet. L'examen de cette figure conduit aux conclusions suivantes.

Lorsque l'observateur est assez élevé au-dessus du sol (que nous devons toujours supposer placé au haut de la figure), la caustique est très éloignée et très basse, condition doublement défavorable, car elle pourra être en partie supprimée par le sol. L'observateur se rapprochant de ce dernier, la caustique se rapproche et se relève; puis, tout en continuant à se relever, s'éloigne de nouveau. En même temps les deux branches qui la constituent se rapprochent, en formant un angle de plus en plus aigu. Les conditions les plus favorables correspondent, par suite, au cas où, l'observateur n'étant ni trop éloigné, ni trop rapproché du sol, le sommet de la caustique et l'œil se trouvent dans le même plan horizontal. Cette dernière conclusion est une conséquence immédiate de la

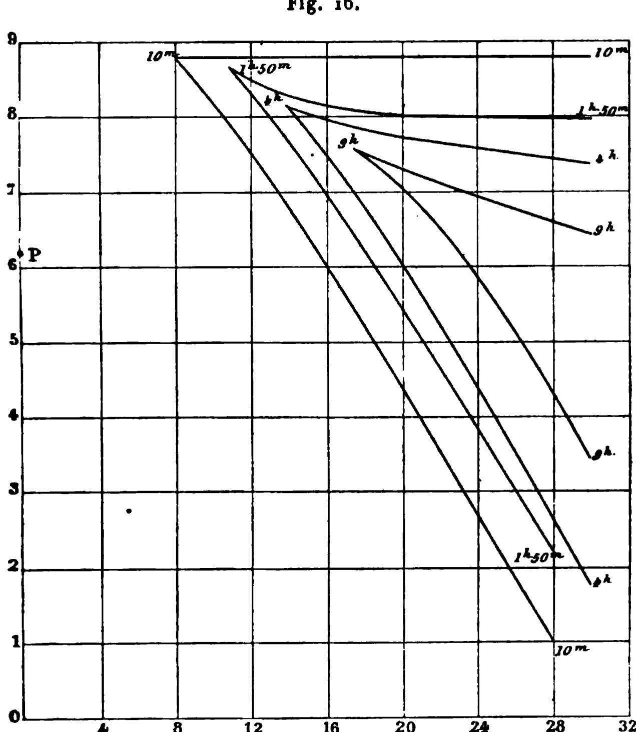
Fig. 15.


Niveau primitif de séparation des liquides
10
20
30
40
50
x
9,5
9
8,5
8
7,5
7
6,5
6
5,5
5
4,5
4
3,5
6,0
6,5
7,0
7,5
8,0
8,5
9,0
9

réciprocité, signalée plus haut, entre l'œil et le sommet de la caustique.

La seconde figure correspond au cas où, la hauteur du point P restant constante, on laisse la diffusion s'effectuer

Fig. 16.



d'une manière de plus en plus complète; elle correspond par suite au cas, dans le mirage naturel, où la variation des indices (ou des températures) avec la hauteur serait de moins en moins rapide. On voit que la caustique s'éloigne progressivement du sol, en même temps que ses deux branches se rapprochent de plus en plus l'une de l'autre.

SUR LES FRANGES D'INTERFÉRENCE QUI PEUVENT ACCOMPAGNER LE MIRAGE ARTIFICIEL.

Ce dernier Chapitre sera consacré à l'étude de phénomènes d'interférence qu'il nous a été possible de réaliser avec notre appareil, et qui nous paraissent présenter quelque intérêt, quoiqu'il soit impossible de les retrouver dans le cas du mirage naturel.

Considérons d'une manière générale un système optique quelconque, éclairé par un point lumineux, susceptible de donner naissance à une caustique, et proposons-nous d'examiner la forme d'une onde passant par un point quelconque de celle-ci. Cette onde, normale à toutes les trajectoires ou rayons lumineux, présentera nécessairement deux nappes orthogonales, l'une aux trajectoires tangentes à la caustique avant le point M considéré, l'autre à celles qui sont tangentes à l'enveloppe au delà de ce même point. Ces deux nappes, normales en M à la caustique, présentent une courbe de rebroussement passant par ce point. Imaginons dès lors que l'on examine la distribution de la lumière sur un écran passant par M et normal à la caustique. On doit nécessairement y voir s'y dessiner une série de franges d'interférences, car à chacun des points de cet écran parviennent, au bout de temps inégaux et sous des angles très voisins, deux systèmes de mouvements vibratoires correspondant aux deux nappes de la surface de l'onde.

L'appareil que nous avons employé, producteur du mirage artificiel, nous a paru particulièrement propre à l'observation de ce phénomène. Nous proposant uniquement de réaliser un cas particulier et simple, nous avons adopté la disposition suivante :

La source éclairante est une fente étroite, horizontale, placée au foyer d'une lentille cylindrique ($f = 30^{cm}$ environ). Le faisceau obtenu, légèrement incliné de bas en

haut, pénètre dans la cuve par la partie inférieure de l'une de ses extrémités, de telle sorte qu'on puisse le considérer comme parcourant, dans la première partie de son trajet dans la cuve, un milieu sensiblement homogène. L'onde incidente reste donc plane dans la première partie de son trajet dans la cuve, et a, par suite, pour surface caustique, un plan horizontal. On dispose l'expérience de telle sorte que la caustique se prolonge jusqu'à l'extrémité de la cuve, qu'il est utile, à cet effet, de choisir plus courte que nous ne l'avons fait jusqu'ici, 50^{cm} environ. On observe le phénomène au moyen d'un microscope à faible grossissement, convenablement orienté, que nous supposerons pour le moment viser la surface terminale de la cuve. Nous observons de la sorte les franges qui viennent se peindre sur le plan de cette surface.

Pour effectuer le calcul, nous remarquerons que, dans ces conditions, toutes les trajectoires sont identiques et ont pour rayon de courbure en leur sommet (Bravais)

$$R = \frac{n}{\frac{dn}{dz}},$$

n étant l'indice au niveau de la caustique. Quant à la surface de l'onde, elle présente deux nappes cylindriques présentant une arête de rebroussement; nous nous proposerons d'en trouver l'équation de la section droite.

Dans l'un des plans d'incidence, prenons deux axes de coordonnées, l'un vertical, l'autre horizontal, ce dernier situé dans le plan de la caustique, l'origine étant placée dans le plan de l'écran sur lequel nous observons les franges. Si l'on confond une trajectoire quelconque, au voisinage de son sommet, avec sa parabole osculatrice en ce dernier point, son équation peut s'écrire

$$(1) \qquad (x + a)^2 = 2Rz.$$

Si nous considérons un élément de l'onde, passant par le point x, z de (1), les coordonnées $x+dx$, $z+dz$ de l'autre extrémité satisfont à l'équation

$$\frac{dz}{dx} = -\frac{R}{x+a} \qquad \text{ou} \qquad \frac{dz}{dx} = -\left(\frac{R}{2z}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

On en déduit pour l'équation de l'intersection de l'onde le plan d'incidence considérée, cette onde passant par l'origine

$$x = \pm \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2z^3}{R}}.$$

Le double signe correspond aux deux nappes de l'onde.

Comme on peut considérer ces ondes comme se propageant au voisinage, du moins, de la caustique, avec une vitesse $\frac{1}{n}$, dans une direction parallèle à Ox, la différence de marche des deux mouvements vibratoires qui se superposent en un point z de l'écran peut être considérée comme donnée par le produit par n de la distance, comptée parallèlement à Ox, des deux nappes de l'onde, et sera, par suite,

$$\delta = \frac{4n}{3}\sqrt{\frac{2z^3}{R}}.$$

A ce point correspondra une frange brillante ou obscure, selon que l'on aura

$$\delta = 2p\frac{\lambda}{2} \qquad \text{ou} \qquad \delta = (2p+1)\frac{\lambda}{2}.$$

On voit que les franges se resserrent lorsque l'on s'écarte du bord de la caustique, c'est-à-dire de la limite du champ éclairé du microscope.

L'existence et cette disposition des franges sont entièrement confirmées par l'expérience. Le réglage de l'appareil est toutefois des plus délicats.

Ces franges, extrêmement nettes et très fines, restent visibles alors même que l'on modifie le tirage du microscope d'observation. Ce fait provient de ce que l'appareil interférentiel présentant un plan de symétrie et la source étant une fente normale à ce plan de symétrie, les franges d'interférence ne sont pas localisées (¹).

Ces franges sont de plus, dans les conditions de l'expérience, extrêmement nombreuses. Elles sont donc achromatiques et rentrent dans la catégorie de celles que M. Mascart a étudiées (²).

Cet achromatisme vient, en grande partie, d'un fait étranger au phénomène lui-même, à savoir, la réfraction, accompagnée de dispersion, que le faisceau lumineux subit à son entrée dans la cuve. Il en résulte que le plan de la caustique s'abaisse lorsque la longueur d'onde diminue, ce que vérifie d'ailleurs l'expérience, car le champ est toujours bordé de rouge du côté de la caustique. Or la condition d'achromatisme est

$$\frac{\delta}{\lambda} = \frac{4n}{3\lambda}\sqrt{\frac{2z^3}{R}} = \text{const.}$$

En passant du rouge au violet, le coefficient du radical augmente; λ décroît en effet, tandis que n augmente, non seulement parce que le plan de la caustique s'abaisse, mais aussi par suite de la dispersion du liquide. Quant à l'expression contenue sous le radical, elle diminue, car z diminue et R augmente. La condition d'achromatisme pourra donc se trouver sensiblement satisfaite dans toute l'étendue du champ.

On peut être tenté de rapprocher le phénomène que nous venons d'étudier de celui qu'a observé M. Gouy, en faisant tomber un faisceau de lumière *horizontal* sur une

---

(¹) *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. X, p. 5; 1891.
(²) *Traité d'Optique*, t. I, p. 429.

cuve assez courte, dans laquelle on vient de superposer deux liquides miscibles ([1]). Ce dernier est un phénomène de diffraction, dû à la forme de l'onde émergente, qui présente *un point d'inflexion,* et dont la théorie présente la plus grande analogie avec celle de l'arc-en-ciel.

DÉTERMINATION DES CHALEURS SPÉCIFIQUES DE L'ÉRYTHRITE ET DE LA MANNITE;

PAR M. W. LOUGUININE.

J'ai décrit, dans les *Annales de Chimie et de Physique* (5e série, t. XXVII, p. 398), un appareil permettant de déterminer avec précision les chaleurs spécifiques des substances solides ou liquides par la méthode des mélanges.

L'idée fondamentale de mon appareil est la même que celle de l'appareil Neumann décrit par Pape (*Pogg. Ann.*, t. CXX, p. 337); mais il présentait, relativement à ce dernier, certains avantages de construction.

Dans mon Mémoire, auquel je dois renvoyer pour la description détaillée de cet appareil, je donne le résultat des déterminations des chaleurs spécifiques de quelques métaux; les nombres que j'ai obtenus concordent très bien entre eux et sont très voisins de ceux trouvés par Regnault.

Lors de cette première étude, j'avais commencé également la détermination de la chaleur spécifique de substances non métalliques; mais d'autres travaux m'ont absorbé durant ces dernières années, et je ne suis revenu

([1]) *Comptes rendus,* 1881.

que récemment à l'étude de mon appareil en y apportant quelques perfectionnements. Pour éviter les fuites de vapeur qui se produisaient quelquefois dans l'ancien appareil à l'usure des deux plaques rodées l'une contre l'autre, j'ai diminué le diamètre de ces plaques, par conséquent le volume général de l'appareil, sans diminuer néanmoins le volume de la chambre destinée à contenir la substance à échauffer; j'ai augmenté l'épaisseur des plaques et je les ai munies de nervures allant du centre à la périphérie sur les surfaces non rodées l'une contre l'autre; enfin j'ai employé pour la construction de ces plaques le bronze, métal plus résistant à l'usure que le laiton, qui avait servi primitivement.

J'ai établi sur la planche, au bout opposé à celui qui porte l'étuve, un petit mécanisme destiné à faire marcher l'agitateur du calorimètre; la tige de l'agitateur s'attache et se détache très facilement de ce mécanisme, qui est mis en mouvement par un petit moteur Marcel Deprez.

Le calorimètre, qui est plus grand que dans le premier appareil, a été entouré d'une double enceinte métallique garnie à l'extérieur par une couche de feutre; enfin j'ai employé, pour déterminer la température du corps échauffé, des thermomètres courts dont le point 100 ne ressort que très peu hors de l'étuve, de manière à ne pas avoir de correction à faire pour la colonne émergente.

J'ai entrepris de déterminer, à l'aide de l'instrument ainsi modifié, les chaleurs spécifiques de matières organiques solides, par conséquent peu conductrices de la chaleur; j'ai choisi dans ce but l'érythrite et la mannite, que l'on obtient à l'état de grande pureté, la première sous forme de beaux cristaux transparents. J'ai moi-même analysé ces substances.

La substance à étudier est renfermée dans un œuf en laiton, à parois très minces, mais renforcées à un des

bouts où se trouve placée l'ouverture par laquelle la substance est introduite dans l'œuf. Cette ouverture est fermée par un petit écrou qui se visse à l'aide d'une clef spéciale, en écrasant une petite rondelle de plomb d'un poids négligeable ; la fermeture dans ces conditions est absolument hermétique et ne laisse pas pénétrer d'eau dans l'œuf, même quand, après avoir été chauffé à 100°, il est plongé dans le calorimètre. La forme ovoïde a été choisie pour augmenter la quantité de substance que l'on peut placer dans l'enveloppe et éviter le jaillissement de l'eau du calorimètre lors de la chute du corps; en effet, ce jaillissement ne se produisait jamais.

Dans la détermination des chaleurs spécifiques des substances acides, j'ai employé des œufs en platine ; quant aux liquides, il faut les renfermer dans des vases fabriqués avec un verre dont la chaleur spécifique sera connue; ces vases doivent également avoir une forme ovoïde et être scellés à la lampe.

Dans certains cas, il sera bon de les lester d'un fil de platine.

L'œuf qui a servi dans les expériences actuelles avait un volume intérieur de 12793^{cc}, son poids était égal à 15,0829.

Pour déterminer la chaleur spécifique du laiton dont était formé l'œuf, on a fabriqué avec le même métal, tiré de la même pièce, une balle sphérique dont j'ai directement déterminé la chaleur spécifique à l'aide du même appareil.

Elle a été trouvée :

1	0,9396
2	0,9444
3	0,9405
4	0,9385
Moyenne des quatre expériences......	0,9408

Ce qui donne pour la valeur en eau de l'œuf..	1,419
Le point du calorimètre avec son agitateur...	82,810
Valeur en eau 82,810 × 0,9408..............	7,791
Valeur en eau du thermomètre plongé dans le calorimètre..............................	0,417
Valeur en eau totale........................	8,208

Il a été généralement versé 150^{cc} d'eau dans le calorimètre et j'ai tenu compte, dans le calcul des expériences, de la chaleur spécifique de l'eau à 20° (température à laquelle se faisaient les expériences), que j'ai admise d'après Regnault égale à 1,0012.

On commençait l'expérience en allumant le brûleur placé sous la chaudière. Au bout d'une demi-heure à peu près, le thermomètre de l'étuve cessait de monter, à partir de ce moment, on continuait à chauffer encore pendant une heure. Cette période de temps a été trouvée absolument suffisante pour amener la substance placée dans l'œuf à la température de l'étuve. C'est à ce moment que l'on pesait une fiole remplie d'eau prise à une température inférieure à l'ambiante d'à peu près 1°, on vidait la fiole dans le calorimètre et on le repesait vide, puis on remettait le calorimètre en place, on fixait le thermomètre calorimétrique dans sa position inclinée et l'on attendait une dizaine de minutes pour que l'équilibre s'établît entre les températures du calorimètre et de l'eau, après quoi on commençait les lectures correspondant à la période préalable de l'expérience.

Les lectures étaient faites toutes les 30 secondes à l'aide de la lunette inclinée, fixée au pied de l'appareil. La lecture du dixième intervalle se faisait une quinzaine de secondes en avance, pour donner le temps nécessaire pour exécuter toutes les opérations nécessaires. Pendant ce temps on arrêtait l'électromoteur, on séparait rapidement la tige de l'agitateur du mécanisme moteur, rejetait l'écran protecteur, avançait le calorimètre sous l'étuve,

on tournait à l'aide d'une clef spéciale la partie inférieure de l'étuve, de manière à permettre à l'œuf de tomber dans le calorimètre, qui était rapidement ramené en place; on remettait l'agitateur en mouvement, replaçait l'écran et l'on avait encore le temps de faire à la trentième seconde la lecture du thermomètre qui, à ce moment, montait rapidement; en même temps la partie inférieure de l'étuve était ramenée à la position primitive; le brûleur sous la chaudière continuait à rester allumé, de manière que rien ne fût changé aux conditions dans lesquelles l'expérience avait été commencée.

Il est évident que ces nombreuses opérations ne pouvaient être faites dans l'espace de quarante-cinq secondes par un seul observateur, quelque agile qu'il fût; il avait forcément besoin d'un aide.

Après la chute du corps dans le calorimètre, le thermomètre continuait à monter de moins en moins rapidement, puis il s'arrêtait et commençait à baisser d'une manière irrégulière. Il se passait en général seize intervalles d'observation jusqu'au moment où le thermomètre du calorimètre commençait à s'abaisser régulièrement, ce qui indique que l'équilibre de température était atteint; depuis ce moment, on faisait encore dix observations pour la période finale. On avait ainsi tous les éléments nécessaires pour calculer la perte de chaleur que le calorimètre avait subie par le refroidissement, calcul qui se faisait par la méthode Regnault-Pfaundler.

Cette correction était forcément assez grande, vu la durée relativement longue de l'expérience et le petit volume du calorimètre, elle s'élevait à 6 pour 100 et même quelquefois à 8 pour 100 de l'élévation totale de température du calorimètre.

Je crois utile, pour expliquer ma manière d'opérer, de donner le journal d'une expérience faite pour déterminer la chaleur spécifique de l'*érythrite*.

Première expérience.

Valeur en eau de l'œuf	1,419
Poids de la substance à échauffer	6,2212
T de l'étuve corrigée	99,987
t du calorimètre au moment de la chute de l'œuf	18,644
Correction pour le refroidissement Δt	0,1298
t' corrigé de Δt	20,4588
$t' - t$	1,814
Donc Δt (la correction pour le refroidissement) pour l'élévation de température	7,1 %
$T - t'$ ... 99,987 − 20,459	= 79,528
Poids de l'eau du calorimètre	149,300
Corrigé pour la chaleur spécifique à la température de l'expérience	149,479
Valeur en eau du calorimètre et du thermomètre	8,208
P total de la matière (en eau) à échauffer	157,687

Nous avons

$$157,687 \times 1,814 = 79,528 \times (1,419 - 6,2212 \times x),$$

d'où

$$x = 0,3501$$

Deuxième expérience.

$$x = 0,3537$$

Troisième expérience.

$$x = 0,3514$$

Quatrième expérience.

$$x = 0,3528$$

Moyenne..... $= 0,3520$

dont l'expérience extrême diffère de 0,54 pour 100.

On peut regarder ce résultat comme satisfaisant, vu la mauvaise conductibilité pour la chaleur de la substance qu'on étudiait.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DE LA MANNITE.

Il a été pris pour ces expériences $7^{gr},7412$ de substance.

Les expériences ont été exécutées identiquement comme les précédentes; le temps nécessaire pour arriver à l'équilibre de température était à peu près le même que précédemment.

1........	$x = 0,3278$
2........	$x = 0,3290$
3........	$x = 0,3297$
4........	$x = 0,3240$
5........	$x = 0,3281$
Moyenne des expériences....	0,3277

L'expérience extrême diffère de cette moyenne de 1,13 pour 100.

Les résultats sont moins précis que pour l'érythrite, ce qui doit être attribué à une expérience évidemment mauvaise (quatrième). Si on la négligeait, on aurait comme moyenne 0,3287, dont l'expérience extrême ne diffère que de 0,3 pour 100.

Kopp a déterminé la chaleur spécifique de la mannite entre 51° et 19° et l'a trouvée = 0,3240.

Comme mes déterminations ont été faites entre 100° et 20° à peu près, il est assez explicable que le nombre que j'ai trouvé soit un peu supérieur à celui donné par Kopp.

Comme on le voit, mon appareil pour la détermination des chaleurs spécifiques par la méthode des mélanges est parfaitement applicable à l'étude des substances organiques solides.

SUR LA SILICE DANS LES VÉGÉTAUX;

PAR MM. BERTHELOT ET G. ANDRÉ.

L'étude des éléments chimiques dans les plantes et celle de leur répartition aux diverses périodes de la végétation et dans les différentes portions des êtres vivants nous ont conduits à examiner la silice sous les mêmes points de vue que nous avons déjà traités pour l'azote, l'ammoniaque et les azotates, pour le phosphore et les phosphates, pour le soufre et les sulfates, pour les alcalis, potasse, soude, chaux, magnésie, pour les acides oxalique et carbonique, etc.

Le rôle de la silice dans les plantes, et spécialement dans les graminées, soulève un certain nombre de problèmes intéressants, les uns d'ordre physiologique, les autres d'ordre pratique. En effet, la silice concourt à former la charpente solide des végétaux, et l'on s'est demandé si elle n'aurait pas une certaine part dans la constitution du blé et dans la répartition de ses substances nutritives.

Le mode même d'introduction de la silice au sein de l'organisation réclame éclaircissement; car la silice est naturellement insoluble et elle se trouve, dans la terre végétale, en majeure partie sous la forme de silicates, dérivés de la décomposition des roches primitives par les agents atmosphériques et insolubles dans l'eau, voire même inattaquables par les acides.

Nous avons cherché à éclaircir quelques-unes de ces questions, en suivant la même méthode que dans nos travaux sur les autres éléments chimiques : la similitude de méthode permettant des comparaisons plus claires et plus certaines.

En conséquence, nous avons déterminé les proportions

relatives et absolues de silice, dans la graine et dans le sol, où nous voulions la cultiver. Puis nous avons fait le même dosage dans la plante, aux périodes successives de sa végétation, depuis la germination jusqu'à la fructification; c'est-à-dire depuis la graine initiale jusqu'à la graine reproduite, en examinant séparément chacune des parties essentielles de la plante : racine, tige, feuilles, inflorescence, etc.

Nous avons opéré sur le blé, en raison de son importance et de l'existence bien connue de la silice dans cette plante.

La variété employée était le blé de mars.

Le dosage même de la silice a été exécuté sous quatre formes :

1° Silice soluble dans l'eau pure;

2° Silice soluble dans la potasse étendue à froid;

3° Silice soluble dans la potasse étendue, à chaud;

4° Silice totale;

Ces conditions diverses étant susceptibles de donner quelque idée de l'assimilabilité relative de la silice absorbée par les végétaux.

Nous réservons pour le moment la question de savoir si la silice est absorbée pure, ou bien à l'état de silicates solubles, ou bien encore à l'état de combinaison avec des principes carbonés : nous y reviendrons.

MÉTHODE D'ANALYSE.

Les procédés expérimentaux sont faciles à concevoir. En voici le résumé.

Les résultats ont été rapportés à la matière séchée à 110°, un échantillon étant prélevé pour cette opération, au moment même où l'on procédait aux pesées, destinées aux
es. Ce prélèvement doit être fait avec beaucoup
.at hygrométrique des plantes variant rapide-

ment. Disons d'abord que toutes les macérations et calcinations ont été faites *en excluant absolument les vases de verre et de porcelaine,* afin d'éviter toute introduction de silice par les vases.

A cet effet, on a opéré les digestions et macérations, faites sur des masses considérables, dans de grandes capsules de nickel.

Les calcinations et incinérations consécutives ont été faites toutes dans des capsules et creusets de platine, quand il s'agissait de liqueurs neutres, ou avec excès d'alcali. Pour les liqueurs alcalines, on a opéré avec des creusets d'argent.

1° *Détermination de la silice soluble dans l'eau pure.*

La matière primitive, sans aucune dessiccation à l'étuve, est divisée mécaniquement, en opérant sur 50^{gr} à 100^{gr} en général, et on la broie avec de l'eau pure; par exemple avec 500^{gr} de ce liquide.

On laisse macérer pendant douze heures à froid. On exprime dans un linge, puis on filtre et on lessive, avec des quantités d'eau ménagées.

On évapore le tout d'abord à feu nu, puis au bain-marie.

Le résidu sec est incinéré avec précaution, puis repris par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant.

La portion qui demeure ainsi insoluble est de la silice. On la recueille sur un filtre, on incinère et l'on pèse.

Comme contrôle, on reprend le produit incinéré par le fluorure d'ammonium pur, additionné d'acide sulfurique; opération destinée à isoler les alcalis retenus d'abord par la silice, s'il y a lieu, et l'on évapore à sec, avec un coup de feu final : ce qui laisse comme résidu les sulfates alcalins, s'il y en avait.

En fait, ce contrôle a été exécuté sur la silice provenant des quatre procédés de dosage signalés en ce moment, et

il a montré que cette silice était pure; sauf la silice totale de la plante, qui retenait des traces insensibles d'alcalis.

2° Détermination de la silice soluble dans les alcalis étendus, à froid.

On a procédé exactement comme ci-dessus; avec cette différence que l'on a employé, au lieu d'eau pure, de la potasse au dixième. La liqueur obtenue a été naturellement plus colorée.

On a filtré, puis lavé par décantation, avec de l'eau pure et froide; jusqu'à absence de réaction alcaline. Le reste de l'opération a été conduit comme plus haut.

3° Détermination de la silice soluble dans les alcalis étendus, à chaud.

Mêmes opérations, à cela près que l'on a fait d'abord digérer la matière avec la potasse au dixième, dans une capsule de nickel, chauffée à l'aide d'un bain-marie bouillant, pendant deux heures.

4° Détermination de la silice totale.

Dans ce cas, on a incinéré avec précaution dans un creuset de platine 50^{gr} de matière sèche; puis on a repris par l'acide chlorhydrique étendu, etc.

L'incinération des diverses parties de la plante se fait sans difficulté. Celle des racines seule a donné lieu à une remarque. En effet elle a laissé, en même temps que la cendre normale, un certain nombre de grains de sable quartzeux, provenant du sol, grains que les lavages et nettoyages extérieurs, faits à l'avance, n'avaient pas réussi à écarter complètement. En raison de cette circonstance, le dosage de la silice contenue dans les racines est exposé à fournir des résultats trop forts.

Voici les résultats observés.

I. — Terre de culture.

C'est une terre argilo-siliceuse, analogue à celles de la station de Meudon, dont nous avons publié précédemment diverses analyses. Le sol dans lequel ont été faites les cultures destinées aux déterminations consignées dans le présent Mémoire a fourni un échantillon moyen, préparé avec le sol pris jusqu'à une profondeur de 30^{cm} et prélevé en différentes places, puis ameubli, divisé, mélangé, etc.

Les dosages, rapportés à 1^{kg} de matière séchée à 110°, ont fourni :

	gr
Azote (par la chaux sodée, en opérant dans une atmosphère d'hydrogène)	1,3812
Silice totale (dosée par fusion avec KHO)	824,9
Silice soluble dans l'eau tiède, après 24^h de digestion	0,084
Silice soluble à froid dans KHO au $\frac{1}{10}$, après 24^h de digestion	2,02
Silice soluble à une douce chaleur dans KHO au $\frac{1}{10}$, après 24^h de digestion	7,35

Ces nombres montrent que, dans la terre mise en œuvre, la silice se trouvait presque entièrement à l'état de quartz et de silicates stables.

Présentons maintenant les résultats relatifs au végétal.

II. — Graines.

200 grains pesaient	$8^{gr},655$
Après dessiccation à 100°	$8^{gr},008$

D'après la moyenne :

1 grain de blé, tel qu'il a été semé, pèse. $0^{gr},0433$

Ce grain, séché à 100°, se réduit à $0^{gr},04004$; ce qui fait une perte de 7,5 centièmes d'eau.

Le grain contient :

Azote	0gr,00076	soit	1,9	cent. du grain sec.
Silice soluble dans l'eau	0,000003	»	0,0075	»
» » dans KHO froide..	0,000033	»	0,081	»
» » » tiède...	0,000033	»	0,081	»
» totale	0,000039	»	0,097	»

D'après ces nombres, la silice du grain s'y trouve presque en totalité à l'état de silice soluble dans les alcalis dilués et froids : près d'un dixième est même soluble dans l'eau pure. Ces résultats sont très dignes d'intérêt. Ajoutons que la proportion totale de la silice n'atteint pas un millième du poids du grain.

On a semé le 15 avril 1891.

III. — Début de la végétation (30 mai 1891).

On a opéré sur 50 pieds et l'on a pris la moyenne.

Poids de la plante.

		Humide.	Sec.	En centièmes (sec).
1 pied moyen pèse......	racines	1gr,68	0gr,529	24,7
	tiges et feuilles..	9,50	1,615	75,3
		11gr,18	2gr,144	100,0

Les racines forment, à ce moment, le quart du poids total de la plante.

	En centièmes. Eau.	Matière sèche.
Les racines renferment....	68,5	31,5
La tige (et feuilles) renferme	83,0	17,0
La totalité de la plante...	80,8	19,2

Azote.

Les dosages d'azote ont donné :

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante (sèche).	En centièmes de la plante totale (sèche).
Racines........	gr 0,0053	1,00	0,25
Tiges et feuilles	0,0549	3,40	2,56
Plante totale..	0gr,0602	2,81	2,81

On voit que les racines ne contiennent qu'un onzième de l'azote total, lequel est à peu près concentré dans la tige.

Silice.

Voici maintenant les dosages de la silice, sous ses diverses formes :

1° *Silice soluble dans l'eau.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche. Poids relatif.
Racines........	gr 0,0006	0,13	0,03
Tiges et feuilles	0,0024	0,15	0,11
Plante totale..	0gr,0030	0,14	0,14

2° *Silice soluble dans* KHO *froide.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche. Poids relatif.
Racines.......	gr 0,0036	0,69	0,16
Tiges et feuilles	0,0298	1,85	1,34
Plante totale..	0gr,0334	1,50	1,50

3° *La silice soluble dans la potasse tiède n'a pas été déterminée.*

4° Silice totale.

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche. Poids relatif.
Racines........	gr 0,1280	24,36	5,97
Tiges et feuilles	0,1096	6,79	5,11
Plante totale..	0gr,2376	11,08	11,08

Ajoutons enfin que la silice totale formait

les 78,25 centièmes des cendres des racines;
les 43,30 centièmes des cendres des tiges et feuilles.

Le poids total de la silice est plus grand dans la racine; mais il est difficile d'être assuré de l'exclusion complète de la terre adhérente.

Au contraire, les doses relatives de silice soluble, soit dans l'eau, soit dans la potasse étendue, sont plus fortes dans la tige (et feuilles), à ce moment de la vie végétale.

La dose relative de la silice totale dans la tige (et feuilles), dont elle forme la quinzième partie, mérite attention par sa valeur considérable, laquelle met en évidence l'importance physiologique de la silice dans la plante examinée.

Ce poids représente à peu près le tiers de celui des principes azotés contenus dans la tige (et feuilles), et il atteint dans la plante totale les deux tiers environ du poids de ces mêmes principes azotés. C'est le moment où la dose relative de la silice est maxima. Sa présence accuse une énergie singulière dans le pouvoir physico-chimique d'absorption de la racine par la silice, à cette période de la végétation où les réactions des plantes sur les matières du sol sont particulièrement prononcées.

On remarquera encore que dans la tige (et feuilles), c'est-à-dire dans une région où le mélange de particules empruntées au sol ne saurait être suspecté, il existe à ce moment près des trois quarts de la silice à l'état insoluble dans la potasse étendue. Cette silice n'existait dans la graine

qu'en proportion presque insensible (0gr,00004); elle a nécessairement été amenée au sein de la tige à l'état soluble (silice ou silicates, composés minéraux ou organiques), puis elle a dû y redevenir insoluble, pendant le cours de la végétation.

IV. — Végétation plus avancée, avant la floraison (12 juin 1891).

Poids de la plante.

		Humide.	Sec.	En centièmes (sec).
		gr	gr	
1 pied moyen pèse......	racines..........	2,73	0,664	8,1
	tiges et feuilles..	37,6	7,514	91,9
		40gr,3	8gr,378	100,0

La prépondérance de la partie extérieure de la plante s'accuse de plus en plus; les racines ne forment plus que le douzième du poids total : ce dernier, rapporté à l'état sec, a quadruplé. La plante est d'ailleurs un peu moins riche en eau qu'au commencement.

	En centièmes.	
	Eau.	Matière sèche.
Les racines renferment........	75,7	24,3
Les tiges et feuilles renferment.	80,0	20,0
La plante totale..............	72,1	27,9

Azote.

Les dosages d'azote ont donné :

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr		
Racines.......	0,0051	0,77	0,06
Tiges et feuilles	0,1991	2,65	2,97
Plante totale..	0gr,2042	2,43	2,43

Les tiges et feuilles contiennent presque tout l'azote.

Silice.

Voici les dosages de la silice :

1° *Silice soluble dans l'eau.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr		
Racines.......	0,0001	0,02	0,001
Tiges et feuilles	0,0120	0,16	0,140
Plante totale..	0gr,0121	0,14	0,141

2° *Silice soluble dans* KHO *froide.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr		
Racines.......	0,0145	2,19	0,17
Tiges et feuilles	0,1818	2,42	2,17
Plante totale..	0gr,1963	2,34	2,34

3° *Silice soluble dans* KHO *tiède.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr		
Racines.......	0,0184	2,78	0,22
Tiges et feuilles	0,2186	2,91	2,60
Plante totale..	0gr,2370	2,82	2,82

4° *Silice totale.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr		
Racines.......	0,1369	20,6	1,63
Tiges et feuilles	0,2184	2,90	2,67
Plante totale..	0gr,3555	4,30	4,30

Le poids de la plante a quadruplé dans l'espace de deux semaines, et cet accroissement a porté principalement sur la tige et les feuilles.

La tige est toujours beaucoup plus riche en azote, trois fois et demie environ, que la racine.

Le poids total de la silice s'est accru de moitié environ, beaucoup moins que celui de la plante, et sa répartition s'est beaucoup modifiée, la silice de la racine ayant à peine varié, tandis que sa dose a doublé dans la tige. En raison de ces faits, la silice totale ne forme plus qu'un vingt-troisième environ du poids de la plante, dont elle constituait précédemment le neuvième. La dose relative dans la tige est à peu près une fois et demie ce qu'elle est dans la racine; mais, circonstance remarquable, la silice contenue au sein de la tige pendant la période précédente, à l'état insoluble dans les alcalis pour les trois quarts, est redevenue soluble presque en totalité. Cette silice se dissout presque aussi facilement dans la potasse à froid qu'à chaud; la différence étant due sans doute à la difficulté de désagréger entièrement à froid les tissus végétaux.

D'après ces nombres, la silice contenue dans la tige (et les feuilles), à ce moment d'activité de la végétation, s'y trouve en majeure partie à l'état soluble dans les alcalis; contrairement à ce qui a été observé pendant la période de début.

Le poids de la silice totale et le poids de l'azote sont voisins dans la tige; ce qui signifie que la silice forme à peu près le sixième du poids des principes azotés de la plante : l'accroissement de ceux-ci est donc devenu prédominant dans le cours de la période actuelle, et c'est sans doute en raison de cette circonstance que la silice a repris l'état soluble, probablement à l'état de composé organique complexe. Il y a là des phases et des variations très curieuses dans l'absorption de la silice et dans sa circulation à partir du sol et au sein des organes.

V. — Débuts de la floraison (30 juin 1891).

Poids de la plante.

		Humide.	Sec.	En centièmes (sec).
		gr	gr	
1 pied moyen pèse......	racines.......	3,7	1,15	6,44
	tiges.........	51,5	11,30	63,26
	feuilles (1)....	13,0	3,03	16,98
	épis..........	9,2	2,38	13,82
	Plante totale..	77gr,4	17gr,86	100,00

	En centièmes.	
	Eau.	Matière sèche.
Les racines renferment....	68,9	31,1
Tiges....................	78,1	21,9
Feuilles.................	76,7	23,3
Épis.....................	74,1	25,9
Plante totale............	76,9	23,1

Azote.

Le dosage de l'azote a donné :

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr		
Racines.......	0,0063	0,54	0,03
Tiges.........	0,1141	1,01	0,64
Feuilles.......	0,0990	3,27	0,56
Épis..........	0,0345	1,45	0,19
Plante totale..	0gr,2539	1,42	1,42

On remarquera que le poids de l'azote s'est accru d'un quart, du 12 au 30 juin, c'est-à-dire pendant la période qui précède la floraison. Pendant ce temps, le poids de la plante (sèche ou humide) a doublé.

(1) Comprenant la partie engainante jusqu'à l'entrenœud.

Silice.

Les dosages de la silice ont fourni :

1° *Silice soluble dans l'eau.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
Racines.......	gr 0,0021	0,19	0,01
Tiges.........	0,0237	0,21	0,13
Feuilles......	0,0181	0,60	0,10
Épis..........	0,0042	0,18	0,02
Plante totale..	0gr,0481	0,26	0,26

2° *Silice soluble dans* KHO *froide.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
Racines.......	gr 0,0212	1,85	0,11
Tiges.........	0,1604	1,42	0,89
Feuilles.......	0,0848	2,80	0,47
Épis..........	0,0140	0,59	0,08
Plante totale..	0gr,2804	1,55	1,55

3° *Silice soluble dans* KHO *tiède.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
Racines.......	gr 0,0301	3,62	0,17
Tiges.........	0,2034	1,80	1,14
Feuilles.......	0,1190	3,93	0,66
Épis..........	0,0240	1,01	0,13
Plante totale..	0gr,3765	2,10	2,10

4° *Silice totale.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr		
Racines.......	0,1132	9,85	0,63
Tiges.........	0,2452	9,17	1.37
Feuilles.......	0,1775	5,86	0,99
Épis..........	0,0240	1,01	0,13
Plante totale..	0gr,5599	3,12	3,12

Ces résultats sont fort intéressants. On y voit d'abord que la silice totale a doublé pendant cette période : ce qui montre un nouvel emprunt de ce composant au sol.

La variation a été plus rapide que celle de l'azote : de telle sorte que la silice totale forme à ce moment près du tiers du poids des principes azotés, précisément comme pendant la période initiale. Il y a donc eu dans l'absorption de l'azote une sorte de stage, suivi d'une période nouvelle d'activité. Ajoutons, en faisant abstraction de la racine, susceptible d'être souillée par la matière fixe du sol, que le poids relatif de la silice totale est maximum dans les feuilles. Ce résultat a déjà été signalé par MM. Arendt et Knop (*Landw. Vers. Stationen*, II, 32).

On voit ensuite que la silice n'arrive à l'épi et ne s'y concentre qu'en quantité cinq fois plus petite.

Si nous envisageons spécialement la silice soluble dans les alcalis, elle forme les deux tiers de la silice totale dans la tige; celle-ci contenant un tiers de la silice régénérée à l'état insoluble : résultat d'autant plus caractéristique que la silice contenue dans l'épi est entièrement soluble.

La feuille constitue donc un lieu spécial de concentration pour la silice, et spécialement pour la silice insoluble : circonstance liée avec son activité vitale, prépondérante à

cette époque de la végétation et attestée par la prédominance des principes azotés dans les feuilles.

Notons encore que la silice soluble à ce moment est plus forte à la fois dans les racines, siège de l'absorption opérée aux dépens du sol, et dans la feuille, siège de sa concentration; tandis que la silice est minimum dans la tige, lieu de son passage, et dans l'épi, terminus de la vie végétale.

Si l'on compare le poids de la silice à celui des principes azotés, on peut remarquer qu'elle en forme environ la treizième partie, au lieu d'en constituer la cinquième, comme précédemment. L'accroissement de la silice marche donc toujours plus lentement que celui des principes azotés, surtout pendant la période préparatoire de la reproduction de la plante.

VI. — Maturation des graines (23 juillet 1891).

Poids de la plante.

		Poids		En centièmes
		humide.	sec.	(sec).
1 pied moyen pèse	racines....	3,70	1,80	5,58
	tiges.......	49,00	19,07	58,92
	feuilles....	6,72	3,45	10,65
	épis.......	19,50	8,04	24,85
		78gr,92	32gr,36	100,00

	En centièmes.	
	Eau.	Matière sèche.
La racine renferme......	51,24	48,76
Tiges.................	61,10	38,90
Feuilles.................	48,70	51,30
Épis....................	58,80	41,20
Plante totale............	59,10	41,00

Azote.

Dosage de l'azote :

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes dans chaque partie de la plante (sèche).	En centièmes de la plante totale (sèche).
	gr		
Racines.......	0,0077	0,43	0,02
Tiges.........	0,1258	0,66	0,38
Feuilles......	0,0872	2,53	0,26
Épis..........	0,0795	0,99	5,24
Plante totale..	0^{gr},3002	0,90	0,90

Le poids de la plante ayant encore doublé, ou à peu près, dans cette nouvelle période, le poids de l'azote s'est seulement accru d'un cinquième; c'est d'ailleurs là un phénomène assez général dans la végétation.

Silice.

Dosage de la silice :

1° *Silice soluble dans l'eau.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr		
Racines.......	0,0005	0,03	0,001
Tiges.........	0,0076	0,04	0,020
Feuilles......	0,0131	0,38	0,040
Épis..........	0,0040	0,05	0,010
Plante totale..	0^{gr},0252	0,071	0,071

2° *Silice soluble dans* KHO *froide.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
	gr		
Racines.......	0,0442	2,46	0,13
Tiges.........	0,4347	2,28	1,34
Feuilles.......	0,1404	4,07	0,43
Épis..........	0,1632	2,03	0,50
Plante totale..	0^{gr},7825	2,40	2,40

3° *Silice soluble dans* KHO *tiède.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
Racines.......	gr 0,0558	3,10	0,17
Tiges.........	0,4405	2,31	1,36
Feuilles......	0,1956	5,67	0,60
Épis..........	0,1567	1,95	0,48
Plante totale..	0gr,8486	2,61	2,61

4° *Silice totale.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
Racines.......	gr 0,1603	8,91	0,49
Tiges.........	0,4443	2,33	1,37
Feuilles......	0,3049	8,84	0,94
Épis..........	0,2444	3,04	0,75
Plante totale..	1gr,1539	3,55	3,55

La silice totale a doublé pendant la période actuelle; c'est-à-dire qu'elle s'est accrue dans la même proportion que le poids de la plante : précisément, comme pendant la période antérieure.

Cet accroissement étant plus rapide que celui des composés azotés, le poids de la silice en représente maintenant les deux tiers. On voit par là que la silice n'est pas en corrélation avec les principes azotés de la plante; mais qu'elle varie au contraire proportionnellement avec le poids des tissus et principes hydrocarbonés: relation très digne d'intérêt.

La silice s'accumule de plus en plus dans les feuilles, un tiers s'y trouvant maintenant à l'état insoluble. Les tiges sont plus pauvres en silice soluble (dans les alcalis) que

les racines, la silice y étant d'ailleurs entièrement sous cette forme. Le minimum est dans l'épi, au moins pour la silice soluble, un tiers s'y trouvant d'ailleurs sous forme insoluble.

Ce sont les mêmes résultats, plus accentués encore, que dans la période précédente.

VII. — Dessiccation de la plante. Récolte (18 août 1891).

Poids de la plante.

		Humide.	Sec.	En centièmes (sec).
1 pied moyen pèse	racines....	3,3	1,62	5,0
	tiges......	29,1	13,63	42,2
	feuilles....	3,0	1,49	5,1
	épis.......	19,0	12,89	43,7
		44gr,4	29gr,63	100,0

	En centièmes. Eau.	Matière sèche.
La racine renferme.......	55,7	44,3
Tiges....................	53,2	46,8
Feuilles..................	50,3	49,7
Épis.......	32,2	67,8
Plante totale.............	33,2	66,8

Azote.

Dosage de l'azote :

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes dans chaque partie de la plante (sèche).	En centièmes de la plante totale (sèche).
	gr		
Racines.......	0,0045	0,26	0,01
Tiges.........	0,2766	2,03	0,93
Feuilles......	0,0323	2,17	0,11
Épis..........	0,1714	1,33	0,57
Plante totale..	0gr,4848	1,62	1,62

Silice.

Dosage de la silice :

Pendant cette période finale, le poids de la plante (sèche) varie peu et tend plutôt à diminuer; cependant le poids de l'azote s'est accru sensiblement.

1° *Silice soluble dans l'eau.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante.	SiO^2 en centièmes de la plante totale.
Racines.......	gr 0,0006	0,04	0,002
Tiges.........	0,0158	0,19	0,050
Feuilles.......	0,0049	0,33	0,016
Épis..........	0,0090	0,07	0,030
Plante totale..	0gr,0303	0,098	0,098

2° *Silice soluble dans* KHO *froide.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
Racines.......	gr 0,0225	1,39	0,07
Tiges.........	0,4170	3,06	1,00
Feuilles......	0,0926	6,22	0,31
Épis..........	0,2191	1,70	0,74
Plante totale..	0gr,7512	2,52	2,52

3° *Silice soluble dans* KHO *tiède.*

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
Racines.......	gr 0,0312	1,93	0,10
Tiges.........	0,4198	3,08	1,41
Feuilles......	0,1020	6,85	0,34
Épis..........	0,2333	1,81	0,78
Plante totale..	0gr,7863	2,63	2,63

4° Silice totale.

	Pour 1 pied sec. Poids absolu.	En centièmes de chaque partie de la plante sèche.	En centièmes de la plante totale sèche.
Racines.......	gr 0,5286	32,6	1,78
Tiges.........	0,4974	3,65	1,67
Feuilles......	0,1644	11,04	0,55
Épis..........	0,2719	2,11	0,91
Plante totale..	1gr,4643	4,91	4,91

Le poids de la silice totale ne s'est accru, pendant cette période, que d'un cinquième environ ; c'est-à-dire que la racine a cessé d'absorber en grandes quantités la silice aux dépens du sol et, par suite, sa richesse relative en silice soluble a diminué. La tige, au contraire, s'est enrichie en silice, et la formation de la silice insoluble, qui avait lieu surtout dans les feuilles, au cours des périodes précédentes, s'est étendue maintenant à la tige. Au contraire, les feuilles sont devenues de plus en plus riches en silice soluble, aussi bien qu'en silice totale. Enfin l'épi est toujours la région la plus pauvre en silice : circonstance due sans doute à l'extrême pauvreté de la graine en silice, attestée par nos analyses.

Si l'on compare le poids de la silice avec celui des principes azotés, on trouve qu'il en forme à peu près la moitié : ce qui est conforme aux relations déjà signalées entre ces deux ordres de principes.

Ces résultats, ces variations successives de la silice aux diverses périodes de la végétation, ces changements dans ses états soluble et insoluble et dans sa répartition au sein des divers organes, ces relations enfin entre la silice, d'une part, et, d'autre part, les principes azotés et les principes hydrocarbonés, sont d'un grand intérêt : ils caractérisent la marche de la silice dans les Graminées.

SUR LA FERMENTATION DU SANG;

PAR MM. BERTHELOT ET G. ANDRÉ.

On sait que le sang, abandonné à lui-même, ne tarde pas à se putréfier, en dégageant des gaz et en formant des produits divers, jusqu'ici peu connus et peu étudiés. Au cours de nos recherches sur les transformations des matières végétales et animales, mises en œuvre par l'agriculture, nous avons été conduits à faire quelques expériences relatives à la fermentation du sang. Dans les conditions où nous avons opéré, celle-ci a offert des caractères beaucoup plus simples que ceux qui lui sont attribués ordinairement, les produits gazeux proprement dits se réduisant à un seul, l'acide carbonique, exempt d'azote et d'hydrogène; ce qui nous a engagés à faire une analyse aussi complète que possible des principes développés dans cette fermentation. Cette analyse jette quelque lumière nouvelle sur la constitution et le dédoublement des matières protéiques, telles que l'hémoglobine et l'albumine du sérum, constituants fondamentaux du sang.

En effet, dans les conditions où nous avons opéré, l'acide carbonique est engendré à poids moléculaire égal avec l'ammoniaque, c'est-à-dire suivant les rapports caractéristiques d'une fermentation uréique; or, les deux tiers de l'azote étant éliminés sous cette forme, la nouvelle fermentation répondrait à une production virtuelle d'urée bien plus considérable que toutes celles qui ont pu être observées jusqu'ici aux dépens des albuminoïdes, et voisine de celle qui développe l'urée de l'urine : ce sont là des résultats dignes d'intérêt.

Au point de vue purement chimique, les résultats observés peuvent être exposés, indépendamment de la na-

ture des microbes qui déterminent la fermentation présente : nous reviendrons d'ailleurs sur ceux-ci.

Nous avons opéré sur du sang de bœuf, recueilli à l'abattoir et défibriné.

Sa densité était 1,045, à 15°.

Un litre renfermait (abstraction faite des matières minérales et du soufre) :

C	87,0
H	11,8
Az	26,0
O	37,6
	162,4

Ajoutons ici, à titre de renseignement, une formule empirique qui permet de calculer approximativement le poids de la matière fixe d'un litre de sang, d'après sa densité. Cette formule, déduite du rapprochement des données connues relatives à la composition du sang, tant comme globules que comme sérum, est la suivante :

$$\frac{(\Delta - 1) \times 1,35}{\Delta(1,35 - 1)},$$

Δ étant la densité du sang. En l'appliquant au cas présent où $\Delta = 1,045$, on trouve : 0,1661.

Soit, pour 1^{lit} de sang, $166^{gr},1$.

Pour comparer ce nombre aux chiffres ci-dessus, il convient d'en retrancher le poids du soufre, c'est-à-dire $2^{gr},7$, et celui des cendres, $1^{gr},4$: ce qui donne en définitive, pour le poids du contenu organique, 162^{gr} calculés, au lieu de 162,4 trouvés.

Quoi qu'il en soit, la composition signalée plus haut représente l'état initial de la matière organique. L'oxygène étant exclu du vase, les éléments des produits terminaux ne doivent différer de ceux des produits initiaux que par les éléments de l'eau ; on verra plus loin que nos résultats satisfont à cette vérification.

La fermentation a duré 130 jours consécutifs; elle a été réalisée en plaçant les vases qui renfermaient le sang dans un bain-marie, et celui-ci a été chauffé sans interruption, à 35° au début. Sa température a été élevée peu à peu, au fur et à mesure que le dégagement du gaz se ralentissait, et elle a dû être portée vers 45° à la fin; l'activité des agents qui la provoquent ayant diminué à mesure, par suite du changement progressif de la composition du milieu.

Deux expériences ont été exécutées ainsi, chacune sur un litre de sang, ou sensiblement; le sang était contenu dans un flacon complètement rempli et muni d'un tube à dégagement, qui conduisait les gaz sur une cuve à mercure.

Les gaz étaient recueillis au début tous les jours, dans de grandes éprouvettes; plus tard, à des périodes plus éloignées. On les mesurait chaque fois, avec les précautions ordinaires et l'on a totalisé les résultats.

I. La première expérience a commencé le 27 septembre 1890. Elle a eu lieu, on le répète, sur un litre de sang. Les gaz ont commencé à se dégager le 29. En deux jours, il s'était développé seulement 18^{cc} (volume brut);

Les deux jours suivants, 88^{cc};

Le cinquième, 175^{cc};

Le sixième, 275^{cc};

Ce dernier dégagement s'est maintenu constant pendant quelques jours.

Tous ces gaz étaient entièrement absorbables par la potasse, à l'exception de ceux des premiers jours, qui ont laissé en tout 20^{cc} d'azote.

Le dégagement gazeux s'est ralenti, jusqu'à tomber à 10^{cc}, le vingt-cinquième jour.

A ce moment, on a porté la température du bain-marie à 40° et le dégagement gazeux s'est relevé vers 110^{cc} et 140^{cc} par jour, pendant quelque temps.

Vers le milieu de novembre, on a dû porter la température vers 45°; ce qui a déterminé un dégagement gazeux

croissant, lequel a monté de 140^{cc} à 265^{cc}, puis à 335^{cc}, à 460^{cc} et même à 650^{cc} par jour.

Ensuite le dégagement gazeux s'est ralenti d'une façon définitive. Du 10 au 24 décembre, il a été en moyenne de 9^{cc} par jour; puis il est devenu nul et aucune bulle ne s'est dégagée du 24 janvier 1891 au 13 février, le bain-marie étant à 47°. C'est alors qu'on a mis fin à l'observation.

Le poids total de l'acide carbonique dégagé dans cette expérience s'est élevé à 23^{gr},1.

II. La seconde expérience a été faite sur une autre portion du même échantillon de sang. Un litre de ce sang, mis en vase clos, comme ci-dessus, a été abandonné à la température ambiante, laquelle était voisine de 15°. Pendant deux semaines, il n'a dégagé aucun gaz, quoique le sang ait pris une odeur désagréable spéciale.

On l'a versé à ce moment dans une grande capsule et on l'a abandonné à l'air libre, au milieu d'une prairie, pendant quatre heures, de façon à lui faire subir l'action de l'oxygène et des poussières atmosphériques; puis, on l'a replacé dans son flacon.

La température ambiante ne développant pas encore de fermentation, on a porté le flacon à 35° dans un bain-marie, le 13 octobre. La fermentation s'est alors produite, plus vite même que dans la première expérience, à raison de 90^{cc} par jour, durant les premiers jours. Les gaz du début ont fourni en tout 22^{cc} d'azote (gaz dissous), à peu près comme plus haut.

Le dégagement gazeux a pris une accélération soudaine le 17 novembre, étant monté en un jour à 1400^{cc} (brut).

Le 18, il se dégagea encore 30^{cc} par heure;

Le 19, 12^{cc} seulement.

Le 21, on a obtenu seulement 25^{cc} en vingt-quatre heures.

On a porté la température du bain à 40°, le 23 octobre; ce qui a produit une nouvelle accélération. Toutefois, la

marche de l'opération, pendant la suite, est demeurée moins rapide que celle de l'expérience n° I, conduite simultanément, tandis qu'elle avait été plus accélérée au début. L'expérience était également terminée le 13 février 1891. Elle avait produit en tout 22^{gr} d'acide carbonique, nombre voisin de $23^{gr},1$.

Nous prendrons la moyenne des deux, soit $22^{gr},5$.

Ajoutons, pour compléter ces indications, qu'ayant porté tout d'abord un troisième échantillon de sang vers 45°, au bain-marie, la fermentation s'est mal développée et a suivi une marche beaucoup plus lente, que lorsqu'on avait débuté à 35°. Il semble donc que cette dernière température soit plus favorable au développement initial des microbes ferments; bien que ceux-ci une fois développés puissent vivre et même manifester plus d'activité finale vers 45°.

Ces circonstances pourraient être liées d'ailleurs avec le changement progressif de composition du milieu, qui devient de plus en plus pauvre en matière transformable et de plus en plus riche en bicarbonate d'ammoniaque, par suite du progrès même de la fermentation.

Les alternatives signalées plus haut dans le dégagement des gaz paraissent répondre à des phases diverses de l'activité des ferments microbiens, devenus, par leur évolution même, on le répète, à la fois plus résistants à l'action d'une température élevée, et moins actifs à une moindre température.

Quand la fermentation a cessé, le sang n'est pas décoloré; il a pris une teinte brun rougeâtre, et acquis une odeur fétide, insupportable et extrêmement tenace.

Le moment est venu d'exposer la nature des produits obtenus, et le détail des analyses. Les produits essentiels sont :

L'acide carbonique,
L'ammoniaque,
Des acides gras volatils,
Et des principes azotés fixes.

I. — *Acide carbonique.*

Les gaz dégagés consistent en acide carbonique, *exempt d'hydrogène et d'azote libres :* ce qui est très remarquable, une réaction aussi simple n'ayant guère été observée jusqu'à présent que dans le cas de la fermentation alcoolique. Les gaz dégagés par le sang renfermaient en outre des traces d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque.

On reviendra tout à l'heure sur cette dernière. Quant à l'hydrogène sulfuré, il était en quantité trop faible pour être mesuré volumétriquement; il s'est dégagé d'ailleurs, dans tout le cours de l'expérience. Il était mêlé avec un produit sulfuré spécial, très fétide, en quantités non dosables.

Attachons-nous à *l'acide carbonique.* Il a été recueilli sous deux formes, à l'état gazeux et à l'état dissous ou combiné dans le liquide fermenté.

A l'état gazeux, on a récolté le gaz dans de grandes éprouvettes, sur le mercure. On l'a mesuré exactement et l'on a constaté qu'il était entièrement absorbable par la potasse. Les premières éprouvettes seules ont laissé quelques centimètres cubes d'azote, ainsi qu'il a été dit; soit en tout 20^{cc} à 22^{cc}, volume qui provient des gaz dissous à l'origine dans un litre de sang. Mais les éprouvettes suivantes, jusqu'au dernier moment, n'ont plus fourni d'azote en dose appréciable.

Le poids total de l'*acide carbonique gazeux,* réduit à l'état sec, à 0° et $0^{m},760$, a été trouvé en moyenne égal à $22^{gr},5$.

Une autre portion de cet acide existait dans le liquide sous deux formes, savoir une *partie dissoute* simplement, et une *partie combinée* à l'état salin, principalement à l'état de carbonate d'ammoniaque.

Pour doser simultanément la somme de ces deux parties d'acide carbonique, on a fait passer par refoulement un poids déterminé de sang, voisin de 50^{gr}, dans une pe-

tite fiole, munie d'un robinet à boule et préalablement tarée. En la pesant avant et après, on connaît le poids du sang.

La fiole a été ajustée avec le système ordinaire de tubes, employés pour sécher les gaz et pour absorber l'acide carbonique, au moyen de la potasse liquide, suivie d'un tube à chaux sodée.

Cela fait, on a introduit dans la fiole, à l'aide de la boule et du robinet, une dose convenable d'acide chlorhydrique étendu, et l'on a chauffé doucement, de façon à chasser l'acide carbonique. On a complété l'élimination de ce gaz purifié, au moyen d'un courant d'air, barbotant dans le liquide.

On a obtenu ainsi, en définitive, par la pesée des tubes à potasse et à chaux sodée (après dessiccation du gaz) le poids de l'acide carbonique contenu dans le liquide de la fiole : soit $0^{gr},240$.

Si l'on admet, comme première approximation, que le volume du sang n'a pas changé, dans le cours de la fermentation, un calcul de proportion, facile à exécuter, permet d'évaluer le gaz contenu dans la totalité de la liqueur fermentée.

Mais, en réalité, il y a lieu à une petite correction ; car il s'est opéré un certain changement, le liquide du flacon ayant perdu de l'acide carbonique gazeux ($22^{gr},5$), un peu d'ammoniaque ($1^{gr},3$) et de l'eau volatilisée (4^{gr} environ).

Le poids du litre primitif de sang, $1^{kg},045$, se trouve dès lors réduit à $1^{kg},0172$. Or, 50^{gr} de ce liquide final retenaient $0^{gr},240$ d'acide carbonique, tant dissous que combiné. Cela fait pour $1^{kg},0172$: $4^{gr},9$ d'acide carbonique.

Comme contrôle de ce calcul, on peut calculer la densité du liquide final. Or l'acide carbonique dégagé représente 11^{cc}, l'eau 4^{cc}, l'ammoniaque $1^{cc},7$: en tout $16^{cc},7$. Si l'on retranche ce volume des 1000^{cc} initiaux, il resterait $983^{cc},3$ pour le volume final. Le poids correspondant était $1017^{gr},2$. La densité calculée du liquide résultant serait donc $1,0342$.

L'expérience directe a donné 1,0352.

Ceci montre que les transformations n'ont guère modifié le volume de la liqueur : conformément à la remarque générale faite autrefois par l'un de nous, pour les phénomènes d'hydratation et de déshydratation produits par des affinités faibles, c'est-à-dire accompagnés de phénomènes thermiques peu prononcés.

En définitive, le poids total de l'acide carbonique formé dans la fermentation du sang s'élevait à 27^{gr},4.

Ce gaz contenait :

Carbone	7,5
Oxygène	19,9

Le carbone de l'acide carbonique dégagé représente à peu près le douzième du carbone total du sang mis en expérience.

II. — *Ammoniaque.*

La dose d'ammoniaque formée est très considérable. Elle est telle, que la fermentation du sang peut être assimilée à la fermentation ammoniacale de l'urée.

Cette ammoniaque se trouve en partie à l'état libre. en partie à l'état de sels dissociés et que l'évaporation décompose, et surtout à l'état de carbonate ; en partie à l'état de sels plus stables, que la potasse seule décompose complètement. Enfin une portion constitue des composés amidés, lentement décomposables par la potasse étendue.

Il convient d'y joindre l'azote des composés alcalamidés, décomposables surtout par la chaux sodée au rouge.

Voici comment on a procédé au dosage de l'ammoniaque, sous ces diverses formes.

1° *Ammoniaque libre,* ou susceptible de le devenir par simple dissociation, en présence de l'eau.

Première portion. — On a pris 10^{cc} de la liqueur, c'est-à-dire 10^{gr},353 de matière, on les a placés dans une fiole tarée, que l'on a chauffée au bain d'huile, au sein d'un

courant lent d'hydrogène. Les vapeurs étaient condensées dans un petit ballon et les gaz étaient dirigés ensuite au travers d'un vase renfermant de l'acide sulfurique.

On a élevé peu à peu la température du bain d'huile jusqu'à 100°, et l'on a prolongé l'opération, tant que la fiole a perdu de son poids.

Le résidu ainsi obtenu pesait 1gr,0636; on y reviendra. On avait séparé de ce résidu une eau ammoniacale et des gaz.

Arrêtons-nous d'abord au *liquide aqueux ammoniacal*, c'est-à-dire à l'eau qui avait condensé presque toute l'ammoniaque. On l'a additionnée de chaux éteinte, puis on l'a distillée : l'ammoniaque était recueillie, cette fois, dans une liqueur titrée (acide sulfurique étendu). Cette opération a fourni, d'après deux dosages concordants :

Azote ammoniacal... .... 0gr,100

Le titrage direct, opéré sans faire intervenir la chaux, mais seulement l'évaporation de la liqueur, avait fourni d'abord : 0gr,098; c'est-à-dire un résultat à peu près identique.

On conclut de là qu'il ne passe pas à la distillation, en même temps que l'ammoniaque, aucun acide organique volatil sous forme de sel dissocié, tel que l'acétate d'ammoniaque par exemple. Car s'il en eût été ainsi, la présence de l'acide volatilisé aurait diminué le titre alcalin de la liqueur obtenue par simple évaporation, comparativement à la liqueur obtenue par évaporation en présence de la chaux, celle-ci retenant nécessairement l'acide organique.

Examinons maintenant les gaz dégagés pendant la distillation initiale. Ces gaz ont été dirigés à mesure, à travers de l'acide sulfurique concentré. L'acide sulfurique, qui avait ainsi condensé l'ammoniaque entraînée par les gaz, a été étendu d'eau et on l'a distillé de même avec de la chaux, en recueillant l'ammoniaque dans une liqueur ti-

trée. Cette opération a fourni (2 essais concordants)

Azote ammoniacal.................... $0^{gr},0264$

La somme des deux quantités $0,100 + 0,0264 = 0^{gr},1264$ représente l'azote libre, ou susceptible de devenir tel par dissociation. Soit en tout, pour un litre de liqueur finale: $12^{gr},64$. Ce chiffre, rapporté à un litre du sang primitif, fait : $12^{gr},43$.

2° *Ammoniaque entraînée par les gaz pendant la fermentation.* — Cependant, pendant le cours de la fermentation même, une partie de l'ammoniaque mise en liberté a distillé et passé dans les éprouvettes mêlée avec l'eau et l'acide carbonique; il est nécessaire d'en tenir compte. Observons que la tension de cette ammoniaque est plus faible que celle d'une solution purement aqueuse, d'après nos expériences antérieures (ce Recueil, 6e série, t. XI, p. 341). Son dosage a offert quelques difficultés, à cause du grand nombre des éprouvettes entre lesquelles elle s'est trouvée répartie. Cependant, en totalisant nos mesures, on peut l'évaluer à $1^{gr},8$ très sensiblement : soit en azote : $1^{gr},3$.

En définitive, tous ces nombres étant ajoutés, l'azote ammoniacal rendu libre par la fermentation s'élève à $13^{gr},7$.

3° *Azote amidé.* — Cependant, après la fermentation, une portion de l'azote se trouve, sinon libre, du moins engagée dans des combinaisons amidées simples, c'est-à-dire décomposables facilement par les alcalis, avec régénération d'ammoniaque.

Pour doser la fraction d'azote correspondante, on a pris un volume déterminé de la liqueur fermentée; on l'a évaporée à sec au bain-marie, en présence d'un excès d'acide sulfurique au dixième, de façon à retenir toute l'ammoniaque libre et à transformer aussi les amides en sulfate d'ammoniaque.

Puis on a mélangé la masse avec de la magnésie, délayée dans l'eau, et l'on a fait bouillir pendant plusieurs heures, en récoltant l'ammoniaque à la manière ordinaire, à l'aide d'un condensateur Schlœsing, au sein d'une liqueur sulfurique titrée.

On a obtenu ainsi, pour un litre de liqueur finale :

Azote ammoniacal.............. 15gr,7

soit pour un litre de sang primitif : 15gr,4.

Ce résultat, comparé aux 12gr,4 d'azote ammoniacal libre, ou susceptible de le devenir par dissociation, trouvés plus haut, fournit pour les amides : Az = 3gr,0.

On a vérifié que cette ammoniaque, formée tant par évaporation qu'avec le concours de la magnésie, ne renfermait aucun autre alcali volatil, en condensant la totalité du produit dans l'acide chlorhydrique étendu et en évaporant à sec. Le résidu a été trouvé formé uniquement par du chlorhydrate d'ammoniaque, exempt de matière organique, comme l'analyse l'a prouvé.

En définitive, l'azote, tant ammoniacal qu'amidé, contenu dans les produits de la fermentation du sang, s'est élevé à 16gr,7. A ce nombre répond le poids d'ammoniaque suivant :

$$AzH^3 = 20^{gr},3.$$

4° *Azote total.* — Enfin, dans d'autres essais, on a décomposé par la chaux sodée au rouge, en suivant la méthode ordinaire, et en opérant sur le résidu desséché à 100° dans un courant d'hydrogène. Cette analyse a fourni, pour un litre de liqueur finale :

Azote........................ 12gr,7,

c'est-à-dire pour un litre de sang initial

$$Az = 12^{gr},5.$$

Mais ce nombre comprend à la fois les amides peu sta-

bles, décomposables par la magnésie, et les composés alcalamidés stables, qui ne fournissent leur azote à l'état d'ammoniaque que sous l'influence de la chaux sodée au rouge.

L'azote des premiers est connu par l'action de la magnésie, soit $3^{gr},0$.

En le retranchant, on a obtenu

Azote des composés alcalamidés stables : $9^{gr},5$.

La somme des nombres représentant l'azote, sous les diverses formes qu'il affecte après fermentation, est, dès lors, pour un litre de sang initial

$$13,7 + 3,0 + 9,5 = 26^{gr},2;$$

or le dosage initial a fourni $26^{gr},0$.

La concordance est suffisante pour établir qu'aucune perte notable d'azote n'a eu lieu dans ces analyses.

Comme contre-épreuve après la fermentation, on a pesé 50^{cc} du résidu du sang, on les a introduit dans un tube de verre vert, que l'on a rempli à un centimètre cube près. On l'a scellé à la lampe et on l'a chauffé à 125°, pendant six heures. Le tube, ouvert ensuite sur le mercure, n'a fourni aucune trace d'azote libre : ce qui prouve que la fermentation n'avait produit aucun composé de l'ordre des diazoïques.

En résumé, on a obtenu :

	Ammoniaque.		Azote.
1° A l'état libre et entraînable par un courant d'hydrogène	gr 15,1	c'est-à-dire	12,4
2° A l'état déplaçable par la magnésie à l'ébullition	3,6	»	3,0
3° L'eau qui a distillé pendant la fermentation même et passé dans les éprouvettes avec l'acide carbonique, contenait	1,6	»	1,3
4° Azote retenu à l'état de composés alcalamidés stables		»	9,5
	20,3		26,2

On voit que les *deux tiers de l'azote* des principes protéiques ont été changés en ammoniaque par la fermentation; chiffre bien plus considérable que celui observé dans la réaction des alcalis, lors des expériences si connues de M. Schützenberger.

La comparaison entre les doses d'ammoniaque et d'acide carbonique ainsi régénérés donne lieu à un rapprochement remarquable. En effet, entre les quantités $27^{gr},4$ et $20^{gr},3$, le rapport est : 1,34.

Or le rapport des équivalents serait $\frac{22}{17} = 1,29$.

L'acide carbonique et l'ammoniaque ont donc été régénérés à équivalents sensiblement égaux, précisément comme dans la fermentation de l'urée; c'est-à-dire qu'il s'est formé du carbonate d'ammoniaque. Ce résultat tendrait à assimiler la décomposition des principes protéiques du sang, pour les deux tiers de leur poids moléculaire (quel qu'il soit d'ailleurs), à la décomposition des uréides.

Ce sont là des rapports caractéristiques, ils doivent être rapprochés de l'élimination de l'azote sous forme d'urée, dans l'état physiologique, élimination qui en représente les cinq sixièmes environ. La fermentation étudiée par nous se rapproche de ce résultat, plus qu'aucune expérience réalisée jusqu'à ce jour. Quant à l'autre tiers de l'azote, il demeure, après fermentation, engagé dans des combinaisons fixes, dont nous parlerons tout à l'heure.

III. — *Acides gras volatils.*

Les composés binaires simples et faciles à constater, tels que l'acide carbonique et l'ammoniaque, étant dosés, il convenait de procéder à une analyse approfondie des autres produits de la fermentation. Nous avons recherché d'abord les composés volatils, lesquels ont été trouvés formés essentiellement par des acides gras, de la formule $C^nH^{2n}O^2$, très abondants. Ils existent dans la liqueur, principalement à l'état de sels d'ammoniaque plus ou

moins dissociés, de l'ordre de l'acétate d'ammoniaque. En effet, les liquides qui passent à la distillation en présence de l'acide sulfurique étendu sont exempts d'azote, et ils ne renferment que des traces de produits autres que les acides gras, produits sur lesquels nous reviendrons plus loin.

Attachons-nous donc aux acides gras.

Ces acides ont été isolés, en distillant le produit de la fermentation avec de l'acide sulfurique étendu. On a opéré dans un bain d'huile, maintenu soigneusement à 130°, pour éviter tout coup de feu. On renouvelle l'eau de temps en temps, en se réglant d'après le volume du liquide distillé, et de façon à se maintenir entre des limites telles, que l'acide sulfurique se trouvât toujours en présence d'un poids d'eau supérieur au triple de son propre poids. Dans aucune opération on n'a trouvé trace d'acide sulfureux.

On prenait, par exemple, 100^{cc} de liqueur et un léger excès d'acide sulfurique étendu de 2 volumes d'eau (15^{cc} de ce mélange par exemple). On a recueilli chaque fois les deux tiers environ du liquide contenu dans la cornue. Deux séries distinctes de distillations ont été effectuées, de façon à réaliser des fractionnements, des dosages, des analyses complètes de sels barytiques, etc., ainsi qu'il va être dit.

Dans la première série, la distillation a été répétée quatorze fois. Elle a fourni uniquement des acides $C^nH^{2n}O^2$, exempts d'azote. On y rencontre toute la suite de ces acides, depuis l'acide formique, jusqu'à l'acide caproïque, et au delà. Mais la composition moyenne est comprise entre l'acide propionique et l'acide butyrique, les termes extrêmes étant en petite quantité.

Le produit de chaque distillation a été mis à part, changé en sel barytique au moyen de l'hydrate de baryte, pour commencer la saturation, puis du carbonate de baryte, pour la compléter. On a filtré, fait bouillir pour chasser l'acide carbonique, évaporé en partie, refiltré;

enfin, on a évaporé à cristallisation, toujours au bain-marie. Les sels obtenus dans ces cristallisations ont été analysés séparément.

Ainsi on a obtenu :

I. 100^{cc} de la première liqueur distillée :

Titre acide, estimé en acide sulfurique (SO^3), dans un essai alcalimétrique par la baryte :

$2^{gr},259$ (SO^3) équivalant à $3^{gr},87$ de baryum.

100^{cc} de la même liqueur, neutralisés par la baryte, ont fourni, après filtrations, évaporation et dessiccation

Sels de baryte.................. $8^{gr},212$

Le mélange de ces sels a fourni, à l'analyse, sur 100 parties :

C..............................	27,94
H..............................	3,93
Ba..............................	45,74
O	22,39

On déduit de là que le mélange des sels de baryte obtenus renfermait

Ba... .... $3^{gr},76$

nombre aussi voisin de 3,87 qu'on peut l'espérer dans des essais de ce genre.

On en conclut encore l'équivalent du sel gras, c'est-à-dire le poids qui renferme $68^{gr},5$ de baryum, soit : $149^{gr},7$: et par suite (en tenant compte de la substitution de l'hydrogène au baryum), l'équivalent même de l'acide gras, soit

$$149,7 - 68,5 + 1 = 82,2.$$

Ce nombre est compris entre l'équivalent de l'acide propionique (74) et celui de l'acide butyrique (92).

En réalité, le mélange obtenu est plus compliqué ; car il contient des traces d'acide formique (réduisant le nitrate d'argent neutre et le chlorure mercurique) et un peu d'acide acétique. En somme, il est formé, pour la majeure partie,

d'acide butyrique, comme son odeur l'indique d'ailleurs de prime abord.

Les 8gr,212 du sel barytique renfermaient, d'après ces données analytiques :

C	2gr,29
H	0gr,323

En ajoutant à ce dernier chiffre l'hydrogène équivalent au baryum, on trouve pour l'hydrogène total de l'acide, supposé libre

H	0gr,390

D'où il résulte

$$\text{Rapport pondéral } C:H = \frac{229}{39} = 5{,}9,$$

au lieu de 6,0 qui caractérise les acides gras : ce qui est une vérification indispensable.

Enfin, si nous voulons tout rapporter à un litre du sang primitif, terme commun de toutes nos comparaisons, nous trouverons que le mélange d'acides gras de la première distillation, fournis par ce litre de sang, contenait :

C	22,5
H	3,8
O	18,0
	44gr,3

Nous avons cru devoir donner le détail complet des analyses et du calcul pour le premier produit distillé, afin de bien indiquer la méthode; mais nous serons plus brefs pour les produits suivants.

Présentons seulement le Tableau théorique suivant, destiné à faciliter les comparaisons :

	C.	H.	Ba.
C^3. Propionate de baryte..	25,44	3,53	48,40
C^4. Butyrate	30,86	4,50	44,05
C^5. Valérate	35,4	5,3	40,41
C^6. Caproate	39,23	6,00	37,32
C^7. Œnanthylate	42,5	6,6	34,68

II. *Deuxième distillation.*

Titre acide estimé en acide sulfurique (SO^3)..	$0^{gr},285$
Poids du sel de baryte......................	0,7852

Ce sel contenait, sur 100 parties,

Ba...........................	49,02

Le mélange des acides gras qui le formaient, supposés libres et rapportés à un litre de sang initial, renferme

C.............................	1,90
H	0,30
O.............................	1,70
	$3^{gr},9$

On remarquera que la composition de ce second mélange d'acides gras est fort voisine de celle de l'acide propionique; mais son poids n'est guère que le douzième de celui de l'acide obtenu dans la première distillation. Le mélange contient encore des traces de formiate.

III. *Troisième distillation.*

Titre acide, estimé en acide sulfurique (SO^3)..	$0^{gr},194$
Poids du sel de baryte......................	$0^{gr},578$

Ce sel contenait, sur 100 parties,

Ba...........................	48,85

Le mélange des acides gras qui le formaient, supposés libres et rapportés à un litre de sang initial, renferme

C.............................	1,4
H.............................	0,23
O.............................	1,2
	$2^{gr},8$

Traces de formiate.

IV. *Quatrième distillation.*

Titre acide, évalué en SO^3......	$0^{gr},0308$

V. *Cinquième distillation.*

Titre acide, évalué en SO^3	$0^{gr},0364$
Les sels de baryum réunis des opérations IV et V pesaient	$0^{gr},256$

Ils renfermaient en centièmes

Ba	44,27

chiffre voisin du butyrate.

Le mélange des acides gras correspondant contenait, pour un litre de sang initial

C	0,76
H	0,13
O	0,50
	$1^{gr},39$

VI. *Sixième distillation.*

Titre acide en SO^3	$0^{gr},0136$

VII. *Septième distillation.*

Titre acide en SO^3	$0^{gr},0162$
Les sels de baryum réunis des opérations VI et VII	$0^{gr},1062$

Ils renfermaient en centièmes

Ba	38,80

VIII. *Huitième distillation.*

Titre acide en SO^3	$0^{gr},0123$

IX. *Neuvième distillation.*

Titre acide en SO^3	$0^{gr},0123$
Sels de baryum de VIII et IX réunis	$0^{gr},082$

Ils renfermaient, en centièmes,

Ba	37,2

chiffre voisin du caproate.

X. *Dixième distillation.*

Titre acide en SO^3	0gr,0090

XI. *Onzième distillation.*

Titre acide en SO^3	0gr,0097
Sels de baryum des opérations X et XI, poids total	0gr,066

Les acides des opérations VI à XI réunis contenaient en centièmes

Ba	34,4

Ils contenaient en poids, pour un litre de sang initial,

C	0,95
H	0,16
O	0,42
	1gr,53

Les opérations XII, XIII, XIV n'ont fourni que des traces d'acides gras, mêlés avec un produit sulfuré fétide, qui s'oxyde à l'air et fournit au bout de peu de temps de l'acide sulfurique, précipitant les sels de baryte. En raison de ces circonstances et du peu d'abondance des produits, on a arrêté les opérations.

Le Tableau suivant résume les résultats des distillations. On s'est borné à indiquer le poids du carbone des acides gras pour un litre de sang initial, et le poids total des acides.

	C.	Poids total des acides gras.
	gr	gr
I. Composition voisine d'un mélange de butyrate et propionate	22,5	44,3
II. Composition voisine du propionate	1,9	3,9
III. Composition voisine du propionate	1,4	2,8
IV et V. Composition voisine du butyrate	0,7	1,4
VI à XI. Composition voisine du caproate	0,9	1,5
	27gr,4	53gr,9

Pour plus de certitude, on a exécuté avec un autre échantillon de sang fermenté une seconde série de distillations. conduites exactement de la même manière; à cela près qu'on a opéré entièrement dans une atmosphère d'hydrogène.

L'absence d'oxygène n'a pas modifié sensiblement les résultats, ainsi qu'il va être dit.

En effet, on a obtenu cette fois en acides gras volatils, rapportés à un litre du sang initial, les poids suivants :

Distillation.	Carbone.	Acides gras.
	gr	gr
I	21,1	41,7
II	1,9	3,7
III	1,4	2,8
IV et V	0,7	1,3
VI à XI	0,9	1,5
	26gr,0	51gr,0

Ces résultats sont aussi voisins des précédents qu'on peut l'espérer. Nous adopterons la moyenne des deux séries, soit

	gr
Poids total des acides	52,4
Carbone	26,7
Hydrogène	4,7
Oxygène	21,0

Les produits ici décrits sont assimilables à ceux d'une fermentation butyrique, mais avec cette différence capitale que leur formation n'a pas été accompagnée par un dégagement d'hydrogène.

D'après ces données, le carbone contenu dans les acides gras volatils de la fermentation du sang (soit 26gr,7) est sensiblement la moitié de celui que renferment les composés azotés fixes (52gr,9), ainsi qu'il va être exposé : relation très digne d'intérêt.

IV. — *Composés volatils.*

Nous avons porté une attention spéciale à la recherche des composés volatils, qui auraient pu prendre naissance dans la fermentation du sang.

Ces composés ne sauraient se trouver que dans la liqueur qui renferme les acides gras volatils, isolés comme il a été dit plus haut. Ils doivent être même recherchés surtout dans les produits de la première distillation. Ces produits ne tardent pas à se colorer légèrement et à laisser déposer des traces d'une résine insoluble, par suite d'une oxydation due à l'action de l'air.

Voici comment on en a poursuivi l'examen.

Les acides de la première distillation ont été d'abord saturés exactement par la baryte; puis, au lieu d'évaporer à l'air libre la liqueur, qui occupait environ 300^{cc} dans nos essais, on l'a distillée dans une cornue, de façon à récolter le premier quart, soit 75^{cc}. Aucun liquide huileux ne s'était séparé jusque-là et il y avait lieu de concentrer davantage les corps volatils que l'on pouvait supposer, tels que l'alcool, ou l'acétone.

On a donc redistillé les 75^{cc}, de façon à en tirer 15^{cc}, qu'une troisième distillation a réduits à 2^{cc}.

Toutes ces liqueurs offrent une odeur d'oignon assez désagréable, qui annonce la présence d'un composé sulfuré volatil.

Le dernier liquide réduit le nitrate d'argent ammoniacal et il en est de même de la liqueur dont il a été séparé par distillation : circonstance qui montre que le corps réducteur volatil n'offre qu'une faible tension de vapeur, même à 100°. Il ne précipite pas la phénylhydrazine.

Pour rechercher l'alcool et l'acétone, on a ajouté, en dernier lieu, aux 2^{cc} de liquide, des cristaux transparents de carbonate de potasse hydraté, en excès : ce qui a troublé ce liquide, sans donner lieu, pourtant, à la séparation d'une couche spéciale. Il s'est produit ainsi seulement une

trace de matière résineuse, jaune et oxydable à l'air. Le liquide lui-même, porté à l'ébullition, a dégagé en très petite quantité une matière inflammable; mais la proportion était trop minime pour en faire un examen spécial.

Ces observations montrent que la fermentation du sang, telle qu'elle a été observée par nous, n'a produit en quantité notable ni alcool, ni acétone, ni principe capable d'en développer par ébullition avec l'acide sulfurique étendu. Cependant une trace de liquide volatil a été obtenue.

Ce dernier liquide, nous l'avons dit, a distillé au sein d'un liquide qui avait été neutralisé rigoureusement pour l'obtention des sels barytiques. Cependant l'eau de la distillation, opérée au contact de l'air à la vérité, n'est pas neutre, comme on aurait pu le supposer; elle offre, au contraire, une réaction acide très manifeste et elle renferme de l'acide sulfurique. Cet acide ne saurait tirer son origine que d'un composé sulfuré volatil, neutre d'abord, puis oxydé à l'air; il paraît être un aldéhyde sulfuré. Il dérive, de même que l'hydrogène sulfuré signalé plus haut, du soufre des composés protéiques.

V. — *Composés azotés fixes.*

Examinons maintenant les produits non volatils, demeurés dans la cornue après la suite des distillations effectuées en présence de l'acide sulfurique, lesquelles ont éliminé les acides gras.

L'analyse a réparti ces nouveaux produits en quatre groupes, savoir :

1° Un composé insoluble, de nature humique;

2° Des composés volatils et de l'ammoniaque;

3° Des sels barytiques, solubles et cristallisables;

4° Un composé neutre ou acide, soluble dans l'alcool absolu, incristallisable;

5° Des sels alcalins, insolubles dans ce menstrue, les uns cristallisables, les autres non.

Examinons ces diverses matières.

1° *Composé brun insoluble.* — Ce composé existe en suspension dans les liquides de la cornue. C'est un corps humique, pulvérulent. On l'a isolé par des lavages à l'eau pure. On le recueille sur un filtre taré; on le dessèche à 100°; on le pèse. D'après la pesée faite sur un produit obtenu avec 100^{cc}, le poids total fourni par un litre de sang initial se serait élevé à 7^{gr},06. On l'a soumis à l'analyse, il renfermait

	Analyse.	Formule empirique $C^{18}H^{24}Az^2O^3$.
C..................	68,2	68,4
H..................	7,6	7,6
Az.................	8,4	8,9
O..................	15,8	15,1
Cendres.....	5,0 en plus	

Si l'on rapporte cette analyse au poids d'un litre de sang initial, on trouve

C................................	4,62
H................................	0,50
Az...............................	0,56
O................................	1,06
	6^{gr},74
Cendres	0,32

Ce corps dérive probablement de la matière colorante du sang, altérée sous les influences successives de la fermentation et de l'acide sulfurique étendu. C'est un anhydride condensé, répondant à quelque composé, tel qu'un dérivé de la tyrosine et d'un acide gras :

$$C^9H^{11}AzO^3 + C^9H^{17}AzO^2 - 2H^2O$$

sous toutes réserves. Il contient 5 centièmes environ du carbone total du sang.

2° *Ammoniaque et composés volatils.* — On les obtient, en traitant par un excès de baryte le produit resté dans la cornue, après la séparation des acides gras volatils.

A cet effet, on a commencé par neutraliser ce produit au moyen de l'acide sulfurique, jusqu'à réaction acide presque insensible; puis l'on a filtré, pour se débarrasser du sulfate de baryte, provenant de l'acide sulfurique. Ce précipité a été mis à part, afin de rechercher s'il avait entraîné quelque composé organique, ou sel barytique insoluble. Il renferme, en effet, de tels composés, mais à l'état de traces seulement.

La liqueur claire a été additionnée de nouveau avec un excès de baryte, de façon à mettre en liberté l'ammoniaque, et on l'a distillée dans un courant d'hydrogène étant condensée dans l'acide sulfurique étendu.

Cette ammoniaque contient la presque totalité de celle qui a été développée par la fermentation; elle est exempte d'alcali organique, ainsi qu'il a été dit plus haut (p. 175).

Il était nécessaire de vérifier si la réaction de la baryte employée avait décomposé quelque composé éthéré, susceptible de fournir un alcool correspondant. A cet effet, on a évaporé la dissolution du sulfate d'ammoniaque précédent, dans une cornue. La liqueur distillée était constituée surtout par de l'eau, on l'a réduite successivement à 250^{cc}, puis à 60^{cc}, ensuite à 15^{cc}, enfin à 2^{cc}. En ajoutant à ce dernier échantillon des cristaux de carbonate de potasse hydraté, il ne s'est produit aucune séparation d'alcool. Cependant la dernière liqueur, et même les deux précédentes, présentaient, d'une façon très marquée, une odeur camphrée, rappelant celle qui communique à la terre mouillée son odeur propre, quoique avec une nuance plus désagréable. Malheureusement, ce produit était trop peu abondant pour être soumis à une étude spéciale.

En tout cas, il résulte de ces essais que les produits de la fermentation du sang, même après réaction prolongée de l'acide sulfurique étendu, ne renfermaient aucun composé éthéré, capable de fournir de l'alcool sous l'influence de la baryte. On a vu plus haut qu'ils n'avaient pas donné

non plus d'alcool sous l'influence directe de l'acide sulfurique.

3° *Sels barytiques.* — Après ébullition, on a neutralisé très exactement la liqueur par l'acide sulfurique, de façon à séparer l'excès de baryte libre, puis on a fait cristalliser avec précaution au bain-marie.

On a obtenu deux cristallisations successives, le premier produit ayant un poids de 30^{gr}, double à peu près du second (15^{gr},8). Tous deux sont exempts de soufre. Ils contiennent environ le tiers du carbone des composés azotés fixes. Voici les résultats de leur analyse :

Premiers cristaux.

	Analyse.	Formule brute $C^{55}H^{105}Ba^{2}Az^{9}O^{22}$.
C	43,45	43,7
H	6,87	6,9
Ba	17,89	18,0
Az	8,21	8,3
O	23,58	23,1

Deuxièmes cristaux.

	Analyse.	Formule brute $C^{31}H^{56}BaAz^{6}O^{16}$.
C	41,51	41,1
H	6,30	6,2
Ba	15,05	15,1
Az	8,97	9,3
O	28,17	28,3

Ces deux sels cristallisés répondent à des acides polyazotés et très oxygénés, le second surtout. Le rapport de l'hydrogène au carbone y est voisin de celui de la série grasse. Mais leur constitution ne pourrait être établie que par une étude spéciale.

Quoi qu'il en soit, si l'on rapporte le poids des acides qui forment ces sels à celui de un litre initial de sang, on trouve :

	Premier acide.	Second acide.	Somme.
C.............	12,66	6,22	18,88
H.............	2,13	0,99	3,12
Az............	2,38	1,20	3,58
O.............	6,86	4,26	11,12
	$24^{gr},03$	$12^{gr},67$	$36^{gr},70$

4° *Composé neutre soluble dans l'alcool absolu.* — L'eau mère incristallisable a été traitée par l'acide sulfurique étendu, employé *en dose très exacte,* de façon à précipiter la baryte. Le sulfate de baryte précipité a été recueilli et lavé à part.

Puis on a évaporé au bain-marie, ce qui a fourni un produit sirupeux. L'éther anhydre et froid n'a rien enlevé à ce produit. Au contraire, l'alcool absolu a dissous à chaud une grande quantité de matière incristallisable, qui renfermait la moitié environ du carbone des composés azotés fixes.

On a évaporé la liqueur au bain-marie et l'on a séché le résidu à 100°, ce qui a laissé une masse sirupeuse. On l'a pesée. Ce corps n'est pas un sel. En voici l'analyse :

	Analyse.	Formule brute. $C^{18}H^{32}Az^{2}O^{10}$	ou $C^{6}H^{11}AzO^{4}$.
C.............	47,81	47,9	49,6
H.............	7,59	7,3	7,6
Az............	9,29	9,3	9,7
O.............	35,3	35,5	33,2
Cendres en plus.	1,17		
Traces de soufre.			

En admettant l'homogénéité du produit, laquelle aurait d'ailleurs besoin d'être établie plus complètement, ce serait encore là un imide de la série grasse, dérivé d'un acide très oxygéné, tel que $C^{6}H^{12}O^{5}$.

D'après la pesée de cette matière, un litre de sang initial a fourni sous cette forme :

C	25,76
H	4,08
Az	5,00
O	19,02
	53^{gr},86

Cette matière contient donc une dose de carbone égale à celle des acides gras et à la moitié du carbone des composés azotés fixes. Elle renferme la moitié de l'azote de ces derniers, et le cinquième environ de l'azote total. Son étude spéciale offrira beaucoup d'intérêt.

5° *Sels insolubles dans l'alcool absolu.* — Ces sels sont bien moins abondants. Dans notre expérience, ils renfermaient seulement un vingtième du carbone des composés azotés.

Pour en faire l'étude, on les a d'abord repris par l'eau : ce qui a fourni un premier sel défini, cristallisé en groupes d'aiguilles mamelonnées, et un second sel incristallisable. La composition en carbone, hydrogène et azote de ces deux sels a été trouvée à peu près la même. Mais le second est deux fois plus riche en cendres : comme si le premier était un composé monobasique et le second un composé bibasique, tous deux dérivés d'alcalis proprement dits.

Voici les analyses :

	Analyse		Formule brute moyenne
	1er sel.	2e sel.	$C^{12}H^{11}Az^{2}O^{3}+nRO$.
C	57,5	59,6	58,9
H	10,4	9,6	9,8
Az	11,4	11,3	11,4
O	20,7	19,5	19,9
	100,0	100,0	100,0
Cendres	27,4	47,1	

La quantité de ces sels étant fort minime, on n'a pas pu en pousser l'étude plus loin. Mais l'analyse montre qu'il s'agit encore d'acides amidés, dérivés de la série

grasse, plus riches en carbone, plus pauvres en oxygène que les précédents.

Le poids de chacun de ces corps a été déterminé. En le rapportant à un litre de sang initial, on a trouvé :

	1er sel.	2e sel.	Somme.
C	0,96	1,70	2,66
H	0,18	0,28	0,46
Az	0,19	0,32	0,51
O	0,34	0,56	0,90
Total	1gr,67	2gr,86	4gr,53
Cendres	0,46	1,35	1,81

Lorsque nous sommes arrivés à ce terme, il ne restait plus rien des produits de la fermentation du sang.

Le moment est venu de réunir les résultats observés.

Attachons-nous d'abord au dernier groupe, celui des principes azotés. Voici le Tableau de leur composition, rapportée au poids initial du sang ($1^{lit} = 1^{kg},045$) qui a été soumis à la fermentation :

	C.	H.	Az.	O.	Somme.
Matière brune...	4,62	0,50	0,56	1,06	6,74
Acides des sels barytiques réunis.	18 88	3,12	3,58	11,12	36,70
Composé soluble dans l'alcool...	25,76	4,08	5,00	19,02	53,86
Sels azotés alcalins	2,66	0,46	0,51	0,90	4,53
	51gr,92	8gr,16	9gr,65	32gr,10	101gr,83
Il convient de tenir compte des composés insoluble entraînés par le sulfate de baryte précipité dans les opérations. Leur analyse a fourni...	1,00	»	Traces.	»	»
	52,92				

Le poids total des cendres de ces produits, qui renferment tous les matériaux fixes du sang, a été trouvé égal à 2^{gr},86. Mais ce poids est trop fort, étant accru des traces accumulées des impuretés des réactifs et des alcalis formés par l'altération du verre des vases, pendant cette longue suite d'opérations : en effet, le poids des cendres du sang initial était seulement égal à 1,4. Mais il n'y a pas lieu d'insister sur ce point, dans la présente recherche.

Donnons maintenant l'ensemble des résultats relatifs à tous les composés organiques, tant fixes que volatils, isolés par l'analyse, après la fermentation du sang étudiée par nous. Nous avons trouvé, en définitive :

	Carbone.	Hydrogène.	Azote.	Oxygène.	Somme.
I. Acide carbonique......	7,5	»	»	19,9	27,4
II. Ammoniaque.	»	3,6	16,7	»	20,3
III. Acid. gras volatils......	26,7	4,7	»	21,0	52,4
IV. Composés azotés fixes....	52,9	8,2	9,5	32,1	101,4
	87,1	16,5	26,2	73,0	201,5

Comparons ces résultats avec la composition initiale :

$$C = 87,0, \quad H = 11,8, \quad Az = 26,0, \quad O = 37,6,$$
$$\text{Somme} = 162^{gr},4.$$

Il y a un accroissement de poids considérable, soit 39^{gr},1, c'est-à-dire un quart environ.

Mais cet accroissement ne porte pas sur tous les éléments.

Le carbone et l'azote se retrouvent à peu près exactement, comme il doit être. Au contraire, l'hydrogène et l'oxygène ont augmenté, aux dépens des éléments de l'eau qui dissolvait les principes protéiques.

L'hydrogène ainsi fixé s'est élevé à.	$4^{gr},7$
L'oxygène	$35^{gr},4$

Ces nombres sont dans le rapport de 1 : 7,5 ; c'est-à-dire sensiblement 1 : 8, qui est celui des éléments de l'eau.

La seule transformation essentielle subie par ces éléments est donc une fixation d'eau, l'oxygène de l'acide carbonique et autres acides, aussi bien que l'hydrogène de l'ammoniaque et autres corps amidés, n'ayant pas été emprunté en proportion excédante.

Examinons maintenant le rapport entre l'eau fixée et l'ammoniaque formée.

Celle-ci s'élève à $20^{gr},3$; l'eau fixée étant $39^{gr},5$.

En divisant le premier poids par 17, on trouve 1,2.

Le second, divisé par 18, fournit 2,2.

Il résulte de ces chiffres, qu'il y a eu sensiblement fixation de 4 équivalents d'hydrogène, soit 2 molécules d'eau, $2H^2O$, pour chaque équivalent d'ammoniaque formée.

Il convient même d'observer que l'acide carbonique a été mesuré à l'état anhydre, CO^2, et non à l'état d'hydrate ; c'est-à-dire que la fixation réelle aurait dû être de $3H^2O$. Ce sont là des rapports caractéristiques des nitriles.

Poursuivons ces rapprochements, qui sont d'une grande importance.

On a vu que l'acide carbonique et l'ammoniaque ont été régénérés à poids moléculaires égaux, c'est-à-dire dans le rapport caractéristique de l'urée transformée par hydratation ; cela implique seulement la fixation d'une molécule d'eau, H^2O, pour un équivalent d'azote.

Mais cette urée ne saurait être envisagée comme libre ; elle résulte sans doute de la destruction des uréides. Or une telle destruction exige la fixation préalable d'une ou de plusieurs molécules d'eau, selon les cas. Nous retrouvons donc ici les molécules d'eau fixées dans la fermentation du sang et qui répondent à deux phases, au moins virtuelles, du phénomène.

Cependant un tiers de l'azote est demeuré sous la forme de composés azotés stables.

La répartition du carbone n'est pas moins digne d'intérêt; un dixième environ s'étant séparé sous forme d'acide carbonique, répondant aux uréides détruits, et le surplus s'étant partagé, pour un tiers en acides exempts d'azote et pour deux tiers, en composés amidés.

Sans doute ces résultats, obtenus par fermentation, sont la conséquence de transpositions moléculaires aussi profondes que celles qui engendrent l'alcool aux dépens du sucre. Mais elles n'en méritent pas moins, en raison de leur simplicité, une attention particulière : tant pour les problèmes relatifs à la constitution des albuminoïdes, que pour ceux qui touchent à leurs transformations dans la nutrition animale : on sait que certaines de ces transformations sont produites, elles aussi, par de véritables fermentations.

Lorsque les produits azotés de la nutrition sont éliminés, leur azote sort de l'économie sous forme d'urée, pour les 80 ou 85 centièmes environ. Aussi a-t-on souvent cherché à déterminer la formation de l'urée aux dépens des principes protéiques. On connaît les travaux de M. Béchamp sur cette question. Mais il n'a réussi à obtenir que des traces d'urée, par une oxydation purement chimique. Dans les dédoublements observés par M. Schützenberger, il se produit aussi une certaine dose d'acide carbonique et d'ammoniaque, que ce savant attribue au dédoublement de l'urée ou des uréides; mais la proportion n'en représente qu'une fraction, après tout peu considérable, de l'azote des albuminoïdes.

La fermentation du sang, telle que nous l'avons trouvée, va beaucoup plus loin et se rapproche sous ce rapport du processus physiologique qui préside à l'élimination de l'azote alimentaire.

SUR LE POUVOIR ABSORBANT DE LA TERRE ET SUR LA FIXATION DES SELS AMMONIACAUX ET DES PHOSPHATES PAR L'ACIDE HUMIQUE;

PAR MM. BERTHELOT ET G. ANDRÉ.

L'étude du pouvoir absorbant de la terre se ramène à deux données fondamentales : le pouvoir absorbant des silicates complexes, qui s'exerce sur les sels et diverses autres substances, d'après les études de M. Van Bemmelen (1), et le pouvoir absorbant des composés humiques, lequel s'exerce surtout sur les alcalis fixes et sur l'ammoniaque, conformément à nos recherches synthétiques sur l'acide humique dérivé du sucre (ce Recueil, 6e série, t. XXV, p. 380). Nous avons fait de nouvelles expériences pour approfondir davantage les réactions absorbantes de l'acide humique artificiel, à l'égard des phosphates et des sels ammoniacaux.

I. — SELS AMMONIACAUX.

Commençons par ces derniers.

Nous avons opéré d'abord sur le chlorhydrate d'ammoniaque.

L'acide humique employé était celui que nous avons décrit dans notre Mémoire. Il a fourni à l'analyse :

Pour 1gr d'acide :

Azote	0gr,00012
Après une exposition prolongée à l'air et à la lumière de la matière sèche contenue dans un flacon	0gr,0002
Idem, en présence de l'eau	0gr,00018

(1) *Landw. Versuchs. Stationen*, t. XXI, p. 135, 1877; t. XXIII, p. 265, 1879; t. XXXV, p. 69, 1888.

Ces données comparatives montrent que la fixation purement chimique de l'azote atmosphérique, par notre acide humique, est négligeable.

2^{gr} d'acide humique ont été mis en contact à froid avec 100^{cc} d'une solution aqueuse, renfermant $16^{gr},5$ de chlorhydrate d'ammoniaque. On a laissé digérer pendant vingt-quatre heures, puis filtré.

La liqueur possédait une action acide, due à l'acide chlorhydrique déplacé.

D'autre part, 1^{gr} de la matière noire insoluble, ayant été lavée à froid, puis séchée à 100°, renfermait :

Chlore	traces
Azote ammoniacal	$0^{gr},009$

Ce poids d'azote répond à $0^{gr},034$ de chlorhydrate d'ammoniaque décomposé et à $0^{gr},0111$ d'ammoniaque fixée.

L'acide humique a donc enlevé une certaine proportion d'ammoniaque sous forme insoluble, à la solution aqueuse de chlorhydrate, l'acide chlorhydrique étant mis en liberté et demeurant dans la liqueur : résultat analogue à celui que nous avons signalé précédemment pour le chlorure de potassium, mais plus caractérisé. Quant à la fixation intégrale du sel par l'acide humique, elle ne paraît pas avoir eu lieu en proportion sensible.

Dans un cas comme dans l'autre, il y a un indice de partage de la base entre l'acide minéral et la matière humique. Quoique ce partage soit faible, on ne saurait le négliger, dans l'étude des réactions du sol sur les eaux qui le traversent et qui contiennent des sels alcalins en petite quantité. Il doit être d'ailleurs plus marqué avec les carbonates qu'avec les chlorures, et nous allons le manifester également à un degré plus sensible avec les phosphates.

II. — Phosphates alcalins fixes.

Nous avons opéré avec les phosphates monosodique et bisodique, l'étude du trisodique nous ayant paru peu

utile, en raison de sa dissociation dans les dissolutions : dissociation qui amène le tiers de la base à un état comparable à celui d'un alcali libre, ainsi qu'il a été établi par l'un de nous.

1. *Phosphate monosodique*, PO^4Na^2H : $30^{gr} = 1^{lit}$.

On emploie 2^{gr} d'acide humique et 100^{cc} de la liqueur phosphatée, à froid : 24^h de contact.

La matière noire, lavée ensuite à l'eau froide, puis séchée à $100°$, a fourni :

P retenu....................	trace
Na..........................	$0^{gr},0044$

On voit que l'acide humique a enlevé un peu de soude, même au phosphate monobasique ; mais il n'a pas fixé d'acide phosphorique en dose sensible.

Avec une liqueur phosphatée, dix fois plus étendue, la dose de sodium fixée était également réelle, mais trop faible pour être dosée.

2. *Phosphate bisodique :* $PO^4Na^2H, 12H^2O$, soit $89^{gr},5 = 1^{lit}$.

On met 2^{gr} d'acide humique et 100^{cc} de liqueur en contact pendant 24^h à froid, puis on filtre.

On lave la matière à l'eau froide : ce qui fournit une eau de lavage fortement colorée en brun, preuve de la formation d'une trace de humate soluble. Après lavages, la matière insoluble a été séchée à $100°$.

On a obtenu dans cette dernière matière, pour les 2^{gr} d'acide humique initial :

P retenu....................	$0^{gr},0052$
Na..........................	$0^{gr},0595$

Ces nombres, divisés par les poids équivalents, fournissent le rapport 1 : 15,3.

Ainsi l'acide humique a enlevé de la soude en dose relati-

vement considérable (4 centièmes environ du poids de l'acide humique) au phosphate bisodique; sel en effet dissociable par l'eau : ce qui montre que l'acide humique offre un certain équilibre avec la deuxième basicité de l'acide phosphorique; tandis qu'il n'exerce qu'une influence excessivement faible sur la première.

Pour mieux la définir, nous observerons que la dose de sodium ainsi enlevé représente seulement 6 centièmes du sodium initial, soit 12 centièmes de celui qui répond à la deuxième basicité de l'acide phosphorique.

S'il n'y a pas lieu d'insister sur les valeurs absolues de ces nombres, on doit cependant en remarquer la signification relative.

Dans un autre essai, exécuté avec une liqueur deux fois plus concentrée, la matière noire insoluble a retenu, pour 2^{gr} :

P........................	$0^{gr},0095$
Na........................	$0^{gr},0401$

Rapport équivalent 1:6 environ.

La liqueur brune obtenue dans ces essais a été additionnée d'acide chlorhydrique, de façon à reprécipiter l'acide brun dissous par l'excès d'alcali. Ce précipité ne contenait pas de phosphore.

Dans un autre essai, 2^{gr} d'acide humique ont été mis en présence de 100^{cc} d'une liqueur de phosphate bisodique dix fois plus étendue (10^{gr} au litre). Après vingt-quatre heures de contact à froid, on a filtré, lavé, etc.

Les 2^{gr} d'acide humique insoluble renfermaient :

P........................	$0^{gr},0026$
Na........................	$0^{gr},0278$

Rapport équivalent 1:12.

Les doses de phosphore et de sodium fixés sont la moitié des chiffres précédents; la liqueur étant dix fois plus étendue, il en résulte que la fixation de l'un et de l'autre

par l'acide humique est bien réelle, mais la dissociation de l'humate alcalin est plus avancée.

Il paraît donc qu'il se forme à la fois un humate sodique, enlevant de la soude au phosphate bisodique, et un composé particulier, contenant à la fois de l'acide humique et de l'acide phosphorique associés à l'humate de soude; mais la proportion de ce dernier composé est minime.

III. — Phosphates ammoniacaux.

Nous avons opéré avec les phosphates diammonique et triammonique dissous.

1. *Phosphate diammonique.*

On a pris 2^{gr} d'acide humique et 100^{cc} d'une liqueur de phosphate d'ammoniaque renfermant :

P	$5^{gr},35$
Az	$5^{gr},00$

Rapport équivalent 1:2.

ce qui fait 23^{gr} environ de phosphate d'ammoniaque au litre.

Après vingt-quatre heures de contact à froid, on a filtré.

La matière noire insoluble, lavée et séchée, contenait dans sa totalité :

P	$0^{gr},0155$
Az total (par la chaux sodée)	$0^{gr},0237$

Rapport équivalent 1:3,4.

On voit qu'il y a fixation simultanée d'azote, c'est-à-dire d'ammoniaque, et de phosphore, c'est-à-dire d'acide phosphorique. L'ammoniaque est fixée en dose bien plus forte; cependant l'acide phosphorique fixé est plus considérable qu'avec la soude : ce qui accuse de nouveau la formation d'un composé spécial insoluble, résultant de l'association de l'acide phosphorique avec l'acide humique en présence des alcalis.

Cependant la liqueur filtrée est brune et renferme un humate ammoniacal soluble, en petite quantité. On l'a reprécipité par l'acide chlorhydrique étendu.

Ce précipité, lavé et séché, renfermait :

Az total....................	$0^{gr},0011$
P.........................	nul

c'est donc là un acide amidé, dont le sel ammoniacal est soluble dans l'eau (*voir* ce Recueil, 6[e] série, t. XXV, p. 400); mais il ne contient pas de phosphore.

2. Phosphate triammonique.

On a mis en présence 2^{gr} d'acide humique et 100^{cc} d'une solution, renfermant l'acide phosphorique et l'ammoniaque dans les rapports du phosphate triammonique, savoir ;

P..........................	$2^{gr},17$
Az.........................	$2^{gr},99$

Elle contenait environ 10^{gr} de phosphate triammoniacal. Après digestion pendant vingt-quatre heures à froid, lavage, etc., la matière insoluble totale, séchée à 100°, renferme :

P.........................	$0^{gr},0228$
Az total....................	$0^{gr},0339$

Rapport équivalent 1:3,31.

Ce rapport est sensiblement le même qu'avec le phosphate biammonique; mais les doses retenues sont plus fortes de moitié.

Le liquide de lavage était brun; on l'a précipité par l'acide chlorhydrique, le produit renfermait :

Az.........................	$0^{gr},0018$
P.........................	nul

Le sel soluble était donc formé par un acide amidé, exempt de phosphore.

Ces résultats donnent une idée du pouvoir fixateur de l'acide humique sur les phosphates d'ammoniaque, pouvoir fixateur qui répond à un double phénomène : savoir la formation du sel ammoniacal d'un acide amidé, conformément à ce que nous avons exposé dans le Mémoire précité; et la production d'une combinaison spéciale insoluble, formée d'acide phosphorique et d'acide humique associés avec l'ammoniaque.

L'ensemble de ces données mérite d'être remarqué pour l'étude de la terre végétale et de ses réactions.

Il résulte, en effet, de nos observations, comme de celles de M. Van Bemmelen, que le mot *pouvoir absorbant* de la terre représente une de ces entités provisoires, par lesquelles on traduit souvent dans la science des faits bruts, imparfaitement étudiés. En réalité, dans la réaction des matières humiques sur les sels, aussi bien dans la réaction des silicates contenus dans la terre, il s'agit de phénomènes chimiques proprement dits, c'est-à-dire de réactions définies et explicables par les lois générales de la Chimie.

SUR LA DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CALORIE;

PAR M. C. MICULESCU.

INTRODUCTION.

On considérait autrefois comme perdu tout travail absorbé par le frottement; d'autre part, la chaleur, étant considérée comme une matière particulière, devait obéir au principe de la conservation de la matière. On ne pouvait pas concevoir, par suite, la transformation du travail en chaleur ou inversement.

Bien qu'imbu de cette théorie de la matérialité de la chaleur, Séguin sentit le besoin de confirmer ses idées par l'expérience; malheureusement, les expériences qu'il entreprit sur les machines à vapeur, pour s'assurer si le condenseur recevait bien autant de chaleur que la vapeur en prélevait à la chaudière, ne réussirent pas.

Il faut arriver en 1798 pour voir exprimer une corrélation possible entre la chaleur et le travail. Voici les paroles mêmes de Benjamin Thomson, comte de Rumford (¹) :

« En surveillant dernièrement le forage des canons dans les ateliers de l'arsenal militaire de Munich, j'ai été frappé de l'énorme degré de chaleur qu'acquiert en peu de temps un canon de laiton, pendant qu'on le perce, et de la chaleur bien plus intense des éclats métalliques séparés par le perçoir (chaleur beaucoup plus grande que celle de l'eau bouillante, comme je l'ai trouvé par l'expérience).

» Plus j'ai réfléchi sur ces phénomènes, plus ils me paraissent curieux et intéressants. Une étude complète de ces phénomènes semble promettre de jeter une lumière nouvelle sur la nature intime de la chaleur, et de nous donner le moyen de faire quelques conjectures raisonnables sur l'existence ou la non-existence d'un fluide calorique, question sur laquelle les opinions des philosophes ont été de tout temps très divisées. »

Pour expliquer ce dégagement de chaleur, on mit en avant que la limaille devait avoir une capacité calorifique inférieure à celle du bloc métallique. Rumford fit alors tourner un cylindre poli sur le fond d'un autre cylindre creux de fer; il réussit à faire bouillir une masse d'eau de plus de dix litres après un temps de deux heures et demie, sans qu'il y eût formation d'une quantité sensible de limaille.

« Il serait, dit Rumford, difficile de décrire la surprise

(¹) RUMFORD, *Transactions philosophiques* (*voir* t. XVIII, p. 283 de l'*Abrégé des Transactions*, 1798).

et l'étonnement exprimés par les témoins oculaires en voyant une si grande quantité d'eau froide s'échauffer et entrer en ébullition sans feu ».

Les expériences de Rumford ne furent pourtant guère remarquées; les esprits étaient trop prévenus par la théorie de la matérialité du calorique pour leur accorder immédiatement l'attention qu'elles méritaient.

Les expériences que Davy (¹) commença une année plus tard eurent le même sort, bien qu'elles démontrassent de la façon la plus nette que le frottement dégage de la chaleur, alors même que les corps qui prennent naissance ont une capacité calorifique plus grande que les corps frottés. Il faisait, en effet, frotter l'un contre l'autre deux morceaux de glace et il en observait la fusion, quoique la chaleur spécifique de l'eau fût à peu près le double de celle de la glace, et sachant que la glace exige qu'on lui ajoute une certaine quantité de chaleur pour la convertir en eau. Davy conclut quelques années plus tard de ces expériences que la chaleur, au lieu d'être une matière spéciale, pourrait bien être un mode particulier de mouvement consistant par exemple en vibrations des particules du corps. Voici, en effet, ce qu'écrivit Davy en 1812 :

« La cause immédiate du phénomène de la chaleur est un mouvement, et les lois de sa transmission sont exactement les mêmes que celles de la transmission du mouvement. »

La question resta pendante de 1812 à 1842; mais, à partir de cette époque, les expériences se multiplièrent et le principe de l'équivalence fut définitivement établi, grâce aux efforts de Colding, Mayer et Joule.

On peut énoncer ce principe sous la forme suivante :

La chaleur peut être transformée en travail mécanique ou réciproquement. Il existe toujours un même rapport

(¹) DAVY, *Element of chemical Philosophy*, p. 94.

entre la quantité de la chaleur produite ou détruite et le travail détruit ou produit.

Pour justifier ce principe par l'expérience, il faut mesurer d'une part un travail T, et d'autre part la quantité de chaleur Q qui résulte de sa dépense intégrale et former le rapport

$$\frac{T}{Q}.$$

On doit toujours trouver une même valeur J pour ce rapport, quel que soit le noyau par lequel la transformation ait été opérée, ou, tout au moins, étant données les erreurs propres à certaines expériences des nombres de même ordre.

Tout phénomène par lequel du travail peut être transformé en chaleur peut donc servir à la détermination de J. Certains d'entre eux serviront plus particulièrement à la détermination précise de J, que l'on nomme équivalent mécanique de la calorie, à cause des conditions plus avantageuses qu'ils présentent au point de vue des mesures.

Les expériences réalisées jusqu'ici peuvent être classées en deux groupes : les unes sont directes, c'est-à-dire que l'on mesure alors uniquement le travail et la chaleur correspondante; les autres sont indirectes, c'est-à-dire que l'on mesure des grandeurs physiques liées à J par des relations connues établies en Thermodynamique ou en Électricité et par lesquelles on calcule ensuite la valeur de J.

On pourra, inversement, transformer en travail une quantité connue de chaleur; l'opération est alors plus difficile à réaliser, et on ne connaît sur ce sujet que les expériences classiques de Hirn sur les machines à vapeur de l'usine de Logelbach.

Le Tableau suivant montre l'ordre chronologique des déterminations, et les méthodes très variées qui ont été employées.

TABLEAU I.

I. — *Méthodes directes.*

Date.	Observateur.	Méthode particulière.	Résultat.
1843	JOULE (1).	Frottement de l'eau dans les tubes.	424,6
»	JOULE (1).	Échauffement produit par les courants magnéto-électriques	460
»	JOULE (1).	Diminution de la chaleur dégagée dans une pile quand le courant produit du travail............	442,2
1845	JOULE (1).	Compression de l'air	443,8
»	JOULE (1).	Expansion de l'air.............	437,8
»	JOULE (1).	Frottement de l'eau dans un calorimètre	488,3
1847	JOULE (2).	Frottement de l'eau dans un calorimètre	428,9
1850	JOULE (3).	Frottement de l'eau dans un calorimètre	423,9
»	JOULE (2).	Frottement du mercure dans un calorimètre..................	424,7
»	JOULE (3).	Frottement des plaques de fer dans un calorimètre..........	425,2
1857	FAVRE (4).	Diminution de la chaleur dégagée dans une pile quand le courant produit du travail............	426-464
»	HIRN (5).	Frottement des métaux...	371,6
1858	HIRN (5).	Frottement des métaux.........	400-450
»	FAVRE (6).	Frottement des métaux dans un calorimètre à mercure........	413,2
»	HIRN (5).	Forage des métaux..............	425
1860-61	HIRN (5).	Eau dans la balance de frottement.	432
»	HIRN (5).	Écoulement des liquides sous une forte pression	433
»	HIRN (5).	Écrouissage du plomb..........	425

(1) JOULE, *Phil. Mag.*, 3e série, t. XXIII.
JOULE, *Phil. Mag.*, 3e série, t. XXVI.
(2) » » t. XXVII.
(3) » *Phil. Transactions*, p. 61; 1850.
(4) FAVRE, *Comptes rendus*, t. XLV, p. 56.
(5) HIRN, *Théorie mécanique de la chaleur*, 3e édition.
(6) FAVRE, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 337.

Date.	Observateur.	Méthode particulière.	Résultat.
»	HIRN [1].	Frottement de l'eau entre deux cylindres....................	432
»	HIRN [1].	Expansion de l'air..............	440
»	HIRN [1].	Machines à vapeur.....	420-432
1865	EDLUND [2].	Expansion et contraction des métaux.....................	428,3-443,6
1870	VIOLLE [3].	Échauffement d'un disque entre les pôles d'un aimant.........	435
1875	PULUJ [4].	Frottement des métaux........	425,2-426,6
1878	JOULE [5].	Frottement de l'eau dans un calorimètre.....................	423,9
1879	ROWLAND [6].	Frottement de l'eau dans un calorimètre.....................	429,7-425,8
1891	D'ARSONVAL [7].	Échauffement d'un cylindre dans un champ magnétique........	421-427

TABLEAU I (*suite*).

II. — *Méthodes indirectes.*

Date.	Observateur.	Méthode particulière.	Résultat.
1842	MAYER [8].	Par la relation $J = \frac{p_0 v_0 \alpha}{C - c}$ des gaz.	365
1857	QUINTUS ICILIUS [9]. WEBER [10].	Chaleur développée dans un fil, dont la résistance absolue est connue......................	399,7
»	WEBER.	Chaleur due aux courants électriques; équivalent électrochimique de l'eau = 0,009376.	432,1

(1) HIRN, *Théorie mécanique de la chaleur*, 3e édition.
(2) EDLUND, *Pogg. Ann.*, t. CXIV.
(3) VIOLLE, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI.
(4) PULUJ, *Sitzungsberichte der kaiserlichen Academie der Wissenschaften in Wien*, mars, p. 667, juin, p. 53; 1875.
(5) JOULE, *Philosophical Transactions*, p. 365; 1878.
(6) ROWLAND, *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, p. 75; 1879-80.
(7) D'ARSONVAL, *Lumière électrique*, mars 1891.
(8) MAYER, *Liebig's Annalen*, t. XLII.
(9) QUINTUS ICILIUS, *Pogg. Ann.*, t. CI, p. 69.
(10) WEBER, *Phil. Mag.*, 4e série, t. XXX.

Date.	Observateur.	Méthode particulière.	Résultat.
»	FAVRE. SILBERMANN.	Développement de la chaleur, par l'action du zinc sur le sulfate de cuivre....................	432,1
»	BOSSCHA (1).	Mesure de la force électromotrice de la pile Daniell d'après la mesure absolue $= 10257.10^7$..	432,1
1859	JOULE.	Chaleur développée dans la pile Daniell......................	419,5
»	BOSSCHA.	Force électromotrice de l'élément Daniell......................	419,5
1859	LENZ-WEBER.	Chaleur développée dans un fil dont la résistance absolue est connue......................	396,4-478,2
1867	JOULE (2).	Chaleur développée dans un fil dont la résistance absolue est connue......................	429,5
1878	WEBER.	Chaleur développée dans un fil dont la résistance absolue est connue......................	428,15
1888	PEROT (3).	Par la relation $L = \frac{T}{E}(u' - u)\frac{dp}{dt}$.	424,63
1889	DIETERICI (4).	Chaleur due aux courants électriques......................	432,5

MÉTHODES DIRECTES.

Les premières expériences précises sont dues à Joule et ont été publiées en 1850 (5).

Son appareil se composait d'un axe vertical muni de palettes, mis en rotation par la chute de deux poids symétriquement placés par rapport à l'axe et guidés dans leurs mouvements par deux poulies; une portion de la corde à laquelle ils étaient attachés s'enroulait sur la partie su-

(1) BOSSCHA, *Pogg. Ann.*, t. CXVIII, p. 162.

(2) JOULE, *Report of the Committee of electrical standards of the B. A.*, p. 175; 1873.

(3) PEROT, *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 129.

(4) DIETERICI, *Annalen der Physik und Chemie*, t. XXXIII, p. 417.

(5) JOULE, *Philosophical Transactions*, p. 61; 1850.

périeure de l'axe; l'enroulement était en sens contraire pour les deux poids, afin qu'ils ajoutassent l'effet de leur chute. La partie de l'axe qui portait les palettes plongeait à l'intérieur du calorimètre, qui recevait un liquide quelconque, eau, mercure, etc., et la paroi intérieure du calorimètre portait des vannes disposées de façon à permettre entre elles exactement le passage des palettes; par ce moyen, on évitait le mouvement de rotation du liquide calorimétrique.

Joule faisait alors tomber vingt fois les poids et mesurait à la fin de l'expérience l'élévation de température du calorimètre au moyen du thermomètre à mercure.

Le travail dépensé à l'intérieur du calorimètre est inférieur à celui que l'on obtiendrait en multipliant les poids par leur course totale, car les poids possèdent encore une partie de leur force vive en touchant le sol; d'autre part, la raideur des cordes, le frottement de l'axe sur le pivot, les poulies, absorbent une partie du travail. Des corrections étaient donc nécessaires pour avoir la valeur exacte du travail dépensé dans le calorimètre; elles ont été faites par Joule à $\frac{1}{100}$ près de la valeur totale du travail.

Remarquons aussi que, pour avoir un échauffement sensible du calorimètre, il fallait répéter vingt fois la chute des poids : ainsi l'expérience durait pendant trente-cinq minutes. L'équation calorimétrique de l'expérience exige la connaissance de la chaleur spécifique du cuivre qui constitue le calorimètre; or Joule prit pour la chaleur spécifique le nombre donné par Regnault comme moyenne entre 20° et 80°, qui est 0,09515 : or, si nous prenons celui que donne la formule générale de Bède (1)

$$c = 0,0892 + 0,000065\,t,$$

(1) BÈDE, *Mémoires couronnés de l'Académie de Bruxelles*, t. XXVII p. 1.

la quantité de chaleur dégagée subit une correction de $\frac{22}{10000}$ de sa valeur.

Si enfin on veut rapporter les résultats de Joule au thermomètre à air, une nouvelle correction est nécessaire.

En 1878 ([1]), Joule fit une nouvelle série d'expériences par la même méthode. Cette fois, le travail était obtenu en faisant tourner à la main un système de deux volants symétriquement placés par rapport au calorimètre, qui repose sur un flotteur; de cette manière, le frottement de l'axe contre le couvercle du calorimètre est diminué. Le travail était mesuré par une méthode analogue à celle du frein de Prony. A cet effet, un fil est enroulé autour de la partie supérieure du calorimètre; ses extrémités, passant sur deux poulies, portent chacune un plateau de balance, qu'on charge de poids de façon à maintenir le calorimètre en équilibre pendant la rotation de l'axe. Si l est la longueur du bras du levier, P le poids de charge, le travail dépensé dans le calorimètre pour n tours est

$$T = 2\pi n l P.$$

Dans ces expériences, le débit en travail est encore faible; la température était mesurée toujours à la fin de l'expérience par un thermomètre à mercure, et la connaissance de la capacité calorifique du calorimètre était nécessaire.

Les résultats des expériences de Joule sont donnés dans le Tableau II.

Rowland ([2]), considérant que Joule n'avait déterminé que d'une manière approximative la capacité calorifique de son appareil et qu'il ne mesurait la température qu'à la fin de son expérience, et cela avec un thermomètre à mercure non comparé au thermomètre à air, reprit la dé-

---

([1]) Joule, *Philosophical Transactions*, p. 365; 1878.

([2]) Rowland, *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, p. 75; 1879-80.

termination de l'équivalent mécanique de la calorie par la même méthode. L'axe à palettes pénètre par la partie inférieure dans le calorimètre suspendu à un fil de torsion. Le travail est fourni par un moteur à pétrole et mesuré comme précédemment. Le nombre de tours effectué par l'axe était inscrit sur un chronographe, réglé de façon à faire un tour alors que l'axe en faisait 102. Plusieurs thermomètres à mercure, comparés préalablement au thermomètre à air, restaient à l'intérieur du calorimètre pendant la durée de l'expérience.

En observant, d'une part, les températures successives indiquées par les thermomètres pendant l'expérience et en marquant au même instant sur le chronographe la position correspondante de l'inscripteur, on avait une série d'expériences sans arrêter la marche du moteur; de cette manière, il trouvait des valeurs pour J correspondant à chaque température.

Ces valeurs sont les suivantes :

Température.	5°.	10°.	15°.	20°.	25°.	29°.	30°.	36°.
Valeur de J.	429,8	428,5	427,4	426,4	425,8	425,5	425,6	425,8

Il faut remarquer que les nombres trouvés par Rowland vont en diminuant à mesure que la température du calorimètre s'élève; il explique cette diminution par la variation de la chaleur spécifique de l'eau avec la température.

Joule (1) a comparé le thermomètre qui lui a servi à ses expériences avec le thermomètre n° 6166 de Rowland, qui, à son tour, était comparé au thermomètre à air.

Rowland (2), pour comparer ses valeurs avec celles de Joule, fit alors leurs réductions avec le thermomètre à air, ce que nous montre le Tableau suivant :

---

(1) *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 2e série, t. XVI, p. 38; 1880-81.

(2) *Loc. cit.*

TABLEAU II.

Date.	Méthode.	Température de l'eau.	J, valeur de Joule.	Les valeurs de Joule réduites au thermomètre à air et latitude Baltimore. Système anglais.	Système métrique.	J, valeur de Rowland.	Différence.
1847.	Frottement de l'eau..	15°	781,5	787,0	442,8	427,4	+15,4
1850.	» » ..	14	772,7	778,0	426,8	427,7	— 0,9
»	Frott. du mercure...	9	772,8	779,2	427,5	428,8	— 1,3
»	» » ...	9	775,4	781,4	428,7	428,8	— 0,1
»	» du fer........	9	776,0	782,2	429,1	428,8	+ 0,3
»	» »	9	773,9	780,2	428,0	428,8	— 0,8
1867.	Courant électrique...	18,6	»	»	428,0	426,7	+ 1,3
1878.	Frottement de l'eau..	14,7	772,7	776,1	425,8	427,6	— 1,8
»	» » ..	12,7	774,6	778,5	427,1	428,0	— 0,9
»	» » ..	15,7	773,1	776,4	426,0	427,3	— 1,3
»	» » ..	14,7	767,0	770,5	422,7	427,5	— 4,8
»	» » ..	17,3	774,0	777,0	426,3	426,9	— 0,6

La moyenne des valeurs de J données par Joule, dans ce Tableau, rapportées au thermomètre à air et à la latitude de Baltimore, est de 426,9, et, pour la réduire à la latitude de Paris, il faut retrancher 0,4; donc elle deviendra 426,5.

Le premier nombre, 442,8, est exclu de cette moyenne, car il ne peut être qu'une erreur de transformation du calcul de Rowland.

En 1875, Puluj (¹) avait fait, d'une manière moins précise, des expériences sur la détermination de J, en utilisant la chaleur résultant du frottement de deux pièces tronconiques en fonte, emboîtées l'une dans l'autre. Le

(¹) PULUJ, *Sitzungsberichte der kaiserlichen Academie der Wissenschaften in Wien*, mars, p. 667, juin, p. 53; 1875.

cône extérieur recevait un mouvement rapide de rotation au moyen d'un engrenage à manivelles; le cône intérieur est maintenu fixe par le frein : il est rempli de mercure et sert en même temps de calorimètre.

Puluj a fait deux séries d'expériences qui lui ont respectivement fourni comme moyenne 525,2 et 426,6.

Hirn [1], de son côté, a effectué un grand nombre de déterminations de J par des méthodes extrêmement variées et parfois sans connaître les travaux de ses devanciers. Il avait surtout pour but d'établir nettement, sur une base expérimentale, l'existence de l'équivalent mécanique de la calorie, c'est-à-dire la constance du rapport $\frac{T}{Q}$ déterminé en cycle fermé, quelle que soit la nature de ce cycle.

Nous signalerons seulement la méthode de l'*écrasement du plomb* et les expériences faites directement sur *les machines à vapeur* industrielles, ayant pour but de montrer qu'inversement de la chaleur se transforme en travail suivant la même loi d'équivalence.

Dans le premier cas, un cylindre de plomb de 2^{kg} à 3^{kg} était suspendu à une potence entre un bloc de fer et un bélier en fer. Le bélier soulevé retombait sur le cylindre de plomb qu'il écrasait contre l'enclume de grès. En tenant compte des déplacements des différentes parties de l'appareil, on calcule le travail dépensé sur le plomb.

La quantité de chaleur dégagée se mesurait en mettant dans un canal pratiqué dans le plomb de l'eau et un thermomètre et en tenant compte du refroidissement.

Hirn trouve, comme résultat, la valeur de 425 pour J.

Dans les expériences sur les machines à vapeur, Hirn rencontra beaucoup de difficultés, et les nombres trouvés sont seulement de l'ordre de J.

---

(1) Hirn, *Théorie mécanique de la chaleur*, 3e édition, et *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur;* 1858.

Il fallait mesurer la chaleur cédée par la chaudière à chaque coup de piston, ce qui exigeait la connaissance du poids de vapeur admis dans le cylindre par coup de piston, et encore fallait-il tenir compte de la surchauffe de la vapeur, dans le cas où celle-ci est sèche, ou de la partie de l'eau en poussière qui mouille la vapeur si celle-ci est admise dans le cylindre; mesurer aussi la chaleur totale que possède l'eau en quittant la machine, et le travail total externe produit. Chaque expérience durait douze heures environ, pendant lesquelles la pression était maintenue constante autant que possible.

Hirn trouve aussi des nombres très variés, compris entre 310 et 453, ce qui est un résultat fort rapproché si l'on considère les difficultés des mesures et l'impossibilité de tenir compte de toutes les corrections.

Indiquons encore le principe de quelques méthodes directes qui ont été réalisées.

Joule ([1]), le premier, mit à profit le courant induit dans une masse métallique en mouvement dans un champ magnétique; il faisait tourner un cylindre en cuivre contenant de l'eau entre les branches d'un électro-aimant, mesurait la chaleur dégagée et le travail dépensé; il trouva comme moyenne 460.

M. d'Arsonval ([2]), afin d'éviter les pertes de chaleur par rayonnement, fait tourner une bobine en navette suivant l'axe d'un calorimètre annulaire en ébonite, dans lequel un tube de cuivre est suspendu par un fil de torsion, servant à la mesure du travail.

Quant à la quantité de chaleur, elle est mesurée par la méthode dite à température constante.

Les nombres trouvés sont compris entre 421 et 427.

Une autre méthode indiquée par Joule ([3]) a été employée

([1]) JOULE, *Phil. Mag.*, 3e série, t. XXIII.
([2]) D'ARSONVAL, *Lumière électrique*, mars 1891.
([3]) JOULE, *Phil. Mag.*, 3e série, t. XXIII.

par lui en 1843 et par Favre (1) en 1857; elle consiste à mesurer la variation de la quantité de chaleur dégagée par une pile, lorsque son circuit renferme un moteur qui fournit ou non du travail.

Joule trouve 442 et Favre 443.

MÉTHODES INDIRECTES.

Dans toutes les méthodes qui précèdent, la double mesure à effectuer était toujours celle d'un travail et celle d'une quantité de chaleur.

D'autres méthodes ont été employées où les quantités à mesurer sont d'une autre nature.

Quand un courant d'intensité i traverse un fil de résistance r pendant un temps t, le fil s'échauffe, et la quantité de chaleur dégagée est donnée par la formule établie par Joule

$$Q = \frac{1}{J} i^2 r t.$$

Cette méthode a servi à beaucoup d'expérimentateurs pour calculer la valeur de J, toutes les autres quantités étant mesurées au préalable.

Quintus Icilius (2) et Weber (3) ont trouvé par cette méthode 399,7 et Dieterici (4) 432,5.

La formule

$$J = \frac{\alpha p_0 v_0}{C - e},$$

qui lie les deux chaleurs spécifiques, le volume spécifique sous une pression donnée à zéro et le coefficient de dilatation d'un gaz à J, servit pour la première fois à Meyer (5), en 1842, à calculer J en se servant des nombres donnés pour

(1) Favre, *Compt. rendus de l'Acad. des Sciences*, t. XLVII, p. 337.
(2) Q. Icilius, *Pogg. Ann.*, t. LXI, p. 69.
(3) Weber, *Phil. Mag.*, 4e série, t. XXX.
(4) Dieterici, *Annalen der Physik und Chemie*, t. XXXIII, p. 417.
(5) Meyer, *Liebig's Annalen*, t. XLII.

la chaleur spécifique de l'air par Delaroche et Bérard; il trouva 365.

Le même calcul, effectué au moyen des données expérimentales de Regnault, fournit pour la valeur de J le nombre 424,2.

M. Perot [1] se sert de la formule

$$L = \frac{1}{J} T(u' - u) \frac{dp}{dt}.$$

Il mesure toutes les autres quantités en opérant sur un seul échantillon de corps qui est l'éther, et trouve le nombre 424,63.

De telles méthodes ont plutôt pour but de légitimer expérimentalement en quelque sorte les raisonnements au moyen desquels on établit des relations théoriques entre diverses grandeurs, que de déterminer avec une haute précision la valeur de l'équivalent mécanique de la calorie, dont les meilleures méthodes de détermination sont celles qui ont recours à l'expérience directe.

C'est une de ces méthodes qui fait l'objet de mon travail.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE EMPLOYÉE.

J'ai cherché à réaliser la mesure du travail et celle de la chaleur par des *méthodes de zéro,* tout en augmentant les valeurs absolues des quantités mesurées.

Dans la méthode de Joule, en effet, le travail mis en jeu était fort petit; il en était de même, forcément, pour la quantité de chaleur dégagée. Pour pouvoir mesurer cette dernière avec quelque précision dans la lecture du thermomètre, il fallait donc faire durer l'expérience pendant un temps assez long et répéter vingt fois la chute du poids moteur, ce qui entraînerait, pour l'expérience, une durée totale de trente-cinq minutes. Les corrections dues au re-

---

(1) Perot, *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 139.

froidissement, qui est proportionnel au temps, prenaient, dès lors, une importance énorme.

J'évite cet inconvénient en réduisant à quelques minutes la durée de la mesure; je puis néanmoins augmenter la précision des mesures en opérant : 1° avec une force motrice considérable (un cheval-vapeur); 2° avec des appareils thermométriques d'une grande sensibilité, employés concurremment avec une méthode calorimétrique exempte de corrections.

Pour mesurer le travail, je suspends le moteur sur un bâti mobile autour d'un axe horizontal, qui coïncide géométriquement avec l'axe de rotation de la machine; dès que cette dernière tourne en effectuant un travail extérieur, le bâti tend à s'incliner en sens inverse de la rotation ; on le ramène à la position d'équilibre en lui appliquant une force de moment connue.

Le moteur est donc lui-même son propre dynamomètre.

Quant à la quantité de chaleur, elle est mesurée par la méthode à *température constante :* autour du calorimètre proprement dit, fixé indépendamment du bâti oscillant, et dans l'eau duquel tournent des hélices de bateau, circule un courant d'eau froide dont on règle la vitesse de façon que l'eau calorimétrique ne s'échauffe pas. Le poids d'eau écoulée pendant un temps donné peut mesurer la chaleur dégagée pendant ce même temps.

Je me suis placé dans une des caves du laboratoire des recherches physiques de la Sorbonne, les conditions extérieures de température étant à peu près constantes dans ces conditions.

Avant d'effectuer les mesures définitives, j'avais d'ailleurs fait plusieurs séries d'expériences préalables, à l'aide d'un appareil que j'avais construit moi-même; le moteur avait une force moindre que 17^{kgm}, construit par Trouvé.

Le calorimètre était à une seule enveloppe.

Dans ces conditions et malgré l'imperfection de cet ap-

pareil, j'avais trouvé le nombre 436, nombre trop fort; mais beaucoup de corrections ne pouvaient se faire avec cet appareil primitif: c'est ce qui m'a engagé à entreprendre les expériences qui font l'objet du présent Mémoire.

DÉTAILS DE L'APPAREIL.

L'appareil se compose essentiellement : d'un moteur, d'un calorimètre, d'un dynamomètre et d'organes accessoires servant aux liaisons et à la mesure de la vitesse du moteur.

Le *moteur* que j'ai employé était une machine Gramme (1), pesant 43^{kg}, d'une puissance d'un cheval-vapeur et tournant avec une vitesse de 1200 tours par minute. Elle était alimentée par le courant de 40 accumulateurs Pollak ; ce courant était amené par deux fils dans deux godets de mercure, où arrivaient les deux extrémités des fils de la machine, qui étaient placés dans un plan vertical passant par l'axe de l'appareil.

Le *calorimètre* est disposé suivant le prolongement de l'axe horizontal du moteur; il est établi de façon à satisfaire aux exigences de la calorimétrie de précision. Il se compose de quatre cylindres concentriques en cuivre : les deux extérieurs en laiton et les deux intérieurs en cuivre rouge.

Les longueurs et les diamètres respectifs de ces quatre cylindres sont, en commençant par celui de l'intérieur :

Cylindres.	Longueur en centimètres.	Diamètre en centimètres.
I................	26,0	12,0
II................	27,6	13,6
III................	31,0	17,0
IV................	36,0	22,0

(1) Ce moteur a été obligeamment prêté par M. H. Fontaine.

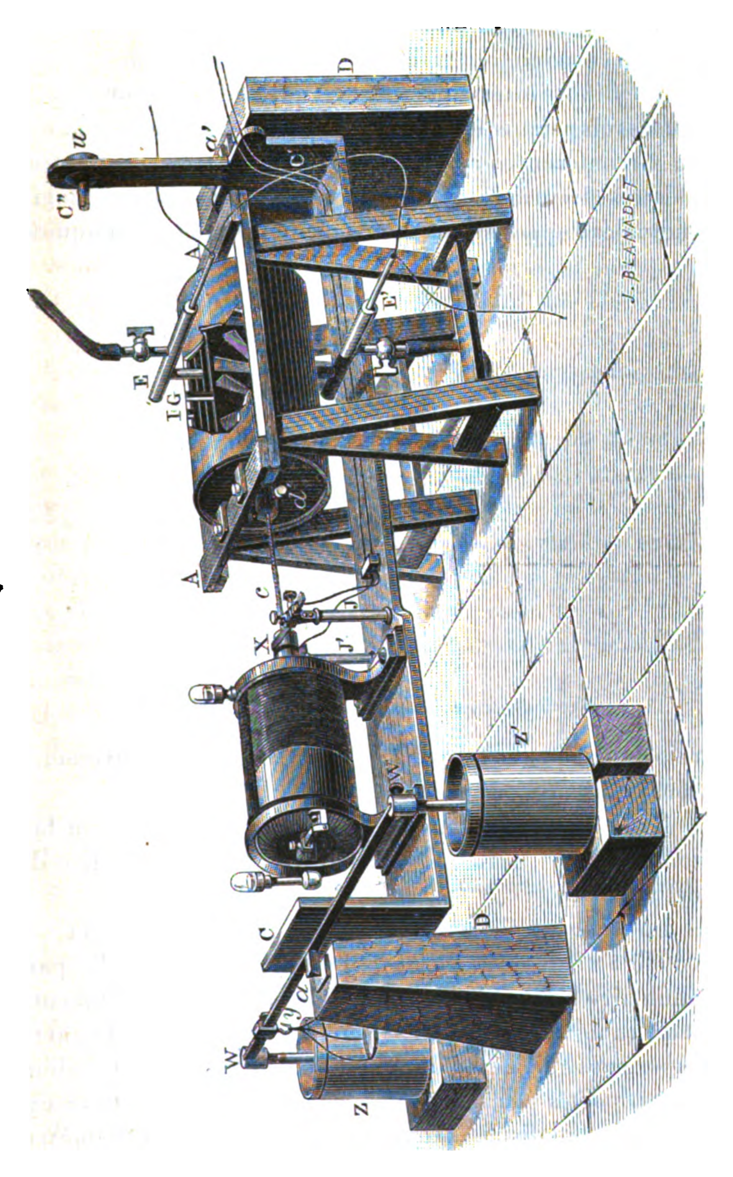
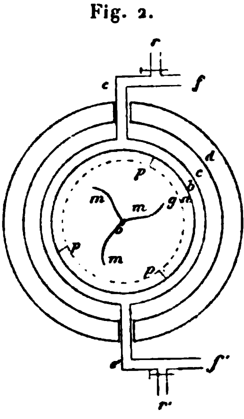


Fig. 1.

De plus, le cylindre extérieur est recouvert d'une enveloppe en feutre d'un centimètre d'épaisseur, comme cela a lieu dans le calorimètre Berthelot.

Le cylindre intérieur *a* (*fig.* 2), qui contient 2850gr d'eau, porte trois palettes longitudinales *p*, *p*, *p*, distantes d'un tiers de circonférence, ayant une largeur de 15mm et d'autres palettes circulaires *g* de même largeur; les palettes longitudinales s'opposent aux mouvements circulaires du liquide

Fig. 2.



Section perpendiculaire à l'axe du calorimètre.

calorimétrique et les palettes circulaires aux mouvements longitudinaux.

L'eau est versée dans ce cylindre *a* par un tube en laiton G (*fig.* 1), vissé dans un écrou en ébonite solidaire du cylindre *a*.

Un courant d'eau arrive par le tube *e'* (*fig.* 1 et 2), coudé à angle droit et muni d'un robinet *r'*, dans l'espace annulaire limité par les cylindres *a* et *b*, qui pouvaient contenir 1200gr d'eau; il sort par un tube semblable *e* à la partie supérieure qui, à son tour, est munie du robinet *r*. Ces deux tubes, portés par des écrous en ébonite, fixés sur le cylindre *b*, sont disposés aux extrémités d'un même diamètre.

L'espace annulaire, compris entre les cylindres *b* et *c*, est

plein d'air qui peut communiquer avec l'atmosphère extérieure par les discontinuités des deux cylindres extérieurs. Enfin l'enceinte *cd* est remplie de l'eau (près de 10^{lit}) que l'on versait par l'orifice I.

Les cylindres *a*, *b*, *c* sont isolés thermiquement les uns des autres, par des pièces de jonction en ébonite.

Le *dynamomètre* se compose d'un levier en chêne ayant 125^{cm} de longueur, deux fois coudé à angle droit en C et C′ et reposant par deux couteaux en acier *a*, *a′* sur deux blocs en pierre D, D, posés eux-mêmes sur une plaque en marbre scellée dans le sol.

Le couteau *a* est solidaire du fléau WW, portant en *y* un plateau de balance et à ses extrémités deux cylindres en bois Z, Z, immergés dans des vases contenant une dissolution de glycérine, dans le but d'amortir les oscillations de l'appareil. Le fléau WW est formé d'une règle en laiton divisée en millimètres dont le zéro coïncide avec l'arête du couteau *a*. Le plateau *y* peut être déplacé sur le fléau et fixé en tel point que l'on désire par une vis de serrage. Son chariot est muni d'un trait à partir duquel on compte la distance au couteau.

Le bras vertical C′C″ porte une masse de plomb *u* que l'on peut élever ou abaisser verticalement et qu'une vis de serrage maintient en place, lorsque le maximum de sensibilité est obtenu.

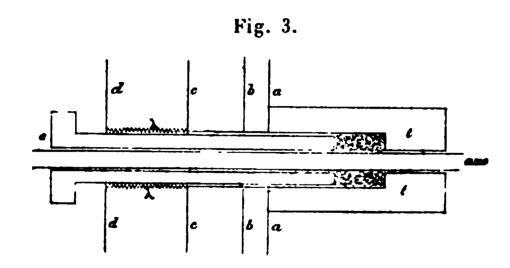
Le moteur est vissé sur le banc horizontal CC′, de manière que son axe soit parallèle à ce banc et dirigé suivant l'axe commun des deux couteaux *aa′*.

L'axe du moteur entraîne dans son mouvement de rotation un *interrupteur* X, composé de petits cylindres, l'un en ébonite et l'autre en cuivre. Une feuille mince de cuivre recouvre la moitié de la surface du cylindre en ébonite, continuant par là la surface du cylindre en cuivre. Le cylindre et la feuille de cuivre communiquent aux bornes J, J′ par deux tiges de cuivre munies de balais.

L'axe de la machine se continue par un lien flexible *c*, reliant le moteur avec l'axe du calorimètre. Ce lien *c* est formé d'un fil de laiton d'un diamètre de 3^{mm}, autour duquel sont enroulés en boudin six fils d'un plus faible diamètre. Il a une longueur de 17^{cm} et a pour but de laisser à l'axe du moteur un jeu suffisant.

L'axe horizontal du calorimètre se compose d'une tige de cuivre de 8^{mm} de diamètre, isolée de la partie antérieure par une pièce en ébonite *d'*; il pénètre dans le calorimètre à travers une *boîte à étoupe* qui est représentée *fig.* 3.

Fig. 3.



Elle se compose d'un cylindre en ébonite *e*, vissé dans l'écrou λ, qui sert pour presser l'étoupe ε contre le tourillon *t* en forme de boîte, fixé par son pourtour sur la paroi du cylindre *a*.

On remarquera que la boîte à étoupes et le point d'appui de l'autre extrémité de l'axe du calorimètre, c'est-à-dire les points où il y a frottement et, par suite, dégagement de chaleur, sont situés *à l'intérieur même du calorimètre* et, par conséquent, la chaleur ainsi dégagée, qui, dans les appareils déjà employés dans ces sortes de mesures, échappait à la mesure directe et nécessitait une mesure supplémentaire de correction, est ici communiquée à l'eau du calorimètre et par conséquent recueillie.

Onze systèmes de trois palettes en hélice sont distribués à égale distance le long de l'axe du calorimètre; elles vont se terminer très près de la paroi du cylindre *a* et, de

plus, deux systèmes consécutifs d'hélices sont orientés de telle façon que, si l'un des systèmes rejette l'eau dans un sens, l'autre la rejettera dans le sens contraire.

Sur les faces du cylindre extérieur du calorimètre sont soudées, par leurs bras verticaux, deux pièces rectangulaires en laiton, permettant de faire reposer le calorimètre sur deux planches épaisses, supportées elles-mêmes par deux systèmes de bancs B, B, bien scellés sur la plaque horizontale de marbre.

Il est facile maintenant de comprendre la manipulation de l'appareil.

Il faut mesurer deux grandeurs, à savoir : le travail dépensé et la chaleur recueillie correspondante.

La *mesure du travail* est faite d'après une méthode dont le principe a été indiqué par M. Deprez ([1]).

Imaginons qu'un moteur électrique soit actionné par un courant, l'induit tourne alors dans un certain sens, par exemple, dans le sens inverse du mouvement des aiguilles d'une montre; on peut diminuer le mouvement et même l'arrêter complètement en saisissant, par exemple, son axe entre les mâchoires d'un frein de Prony. Si le moteur est suspendu de manière à permettre à l'inducteur de se déplacer, la réaction qu'exerce sur lui l'induit tendra à le faire tourner dans le sens du mouvement des aiguilles d'une montre et l'on pourra le ramener à sa position première en chargeant de poids le plateau d'un bras de levier qui lui est convenablement placé perpendiculairement au plan de symétrie vertical de la machine.

Si P' est le poids nécessaire pour le ramener à la position d'équilibre et l la longueur du bras de levier, le moment de la force qui fait équilibre à la réaction de l'induit est égal au produit $P'l$. En desserrant le frein, l'induit re-

([1]) *Association française pour l'avancement des Sciences*, 2e session, p. 235; 1882.

prendra un mouvement de rotation avec une vitesse d'autant plus grande que le frein résistera moins; dès lors, l'inducteur, dont on avait déchargé les bras du levier, s'inclinera encore, mais d'un angle moindre que dans la première expérience.

Si P est le poids qu'il faut placer dans le plateau pour ramener l'inducteur à sa position première d'équilibre, le travail dépensé sur le frein est égal pour n tours de l'induit à

$$T = n 2\pi l P.$$

Dans l'appareil que j'ai employé, c'est la résistance opposée par l'eau du calorimètre au mouvement des hélices qui jouait le rôle de frein. Sous cette action le balancier CC', qui porte le moteur électrique, s'incline autour de l'axe des couteaux a, a'. En mettant un poids P dans le plateau γ, on ramène le balancier dans sa première position d'équilibre.

Pour observer cette position d'équilibre, un miroir vertical est fixé au balancier et orienté de façon à réfléchir, suivant l'axe d'une lunette placée à $1^m,30$ environ, l'image d'une règle verticale divisée, et distante du miroir d'environ $0^m,80$.

Avant de mettre le moteur en marche, on observe quelle est la division de la règle qui coïncide avec le fil horizontal du micromètre de la lunette. Le moteur étant mis en marche, on dépose des poids dans le plateau γ jusqu'à ce que la même division de la règle revienne coïncider avec le fil du réticule.

De cette façon le poids P se trouve déterminé, sa valeur varie dans chaque expérience.

Pour pouvoir calculer le travail T, correspondant à une certaine durée pendant laquelle l'induit fait n tours, par la formule

$$T = n 2\pi l P,$$

il faut encore connaître l et n.

La longueur du bras de levier l est la distance comprise entre l'arête du couteau a jusqu'au centre de gravité du plateau, qui était marqué par un trait sur son chariot; alors on lit avec quelle division de la règle ww le trait coïncide et l'on trouve ainsi la valeur de l.

Reste à trouver le nombre de tours n de l'induit. A cet effet, les extrémités du fil de l'électro-aimant de l'enregistreur de Marey étaient reliées aux bornes J, J des balais de l'interrupteur X. Cet électro-aimant était excité chaque fois que la partie conductrice du cylindre d'ébonite venait toucher au balai relatif à la borne J'; au contraire, le courant cessait dans l'électro-aimant dès que l'ébonite venait au contact du balai; par suite, l'armature munie d'un stylet en contact avec la surface enfumée d'une feuille de papier enroulée sur le cylindre enregistreur traçait une encoche pour chaque tour de l'induit.

Il suffisait donc de compter le nombre des encoches inscrites pendant la durée de l'expérience pour obtenir le nombre n correspondant.

On possède alors toutes les données numériques nécessaires à l'évaluation du travail T.

Nous avons dit que le courant du moteur électrique provenait d'une série de quarante accumulateurs Pollak. Si, par hasard, l'intensité du courant diminuait, pour la maintenir constante, un rhéostat à mercure est intercalé dans le circuit.

Il n'était pas nécessaire, pour s'assurer de la constance du courant, d'employer un galvanomètre. En effet, l'appareil indiquait lui-même si le courant était constant, car, s'il venait à diminuer, la vitesse de rotation de l'induit diminuerait aussi et, par suite, le couple résistant, d'où devrait résulter un changement d'inclinaison du balancier; si donc on agit sur le rhéostat de façon à maintenir en coïncidence avec le fil du réticule de la lunette la même division de la règle, on est assuré que le courant excita-

teur du moteur conserve une intensité constante. Ce procédé fort simple est en même temps précis et sensible.

MESURE DE LA CHALEUR.

La quantité de chaleur dégagée dans le calorimètre, par suite du frottement, est mesurée par une méthode indiquée en principe par Hirn ([1]). Dans une des méthodes qu'il a employées pour la détermination de l'équivalent mécanique de la calorie, la chaleur est produite par le frottement de l'eau comprise dans l'espace limité par deux cylindres de même axe sur la surface interne du cylindre extérieur, l'eau étant mise en mouvement par le cylindre intérieur. Cette eau se renouvelait à chaque instant, à l'aide d'un filet, qui était réglé de manière que l'eau, à sa sortie, conserve toujours la même température. Dans la balance du frottement, la chaleur produite était enlevée de la même manière par un filet d'eau froide.

M. d'Arsonval ([2]) décrit, en 1877, à la Société de Biologie, une méthode pareille, et qu'il a employée depuis à l'étude de la variation de la chaleur dégagée par les êtres vivants avec le temps.

M. d'Arsonval appelle cette méthode *méthode calorimétrique à température constante*. Un courant d'eau froide circulait autour du calorimètre et lui enlevait à chaque instant la chaleur dégagée.

M. Hesehus ([3]) a appliqué à la méthode des mélanges, pour la mesure des chaleurs spécifiques des corps, la méthode à température constante, et, de cette manière, la formule calorimétrique se trouve beaucoup simplifiée.

Plus récemment, M. Mathias ([4]) a renversé, en quel-

([1]) HIRN, *Théorie mécanique de la chaleur*, 3e édition, p. 90 et 93.

([2]) D'ARSONVAL, *Comptes rendus de la Société biologique de Paris*, 1877.

([3]) HESEHUS, *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 489.

([4]) MATHIAS, *Ibid.*, t. IX, p. 459.

que sorte, la méthode dans le but de mesurer la chaleur latente de vaporisation des gaz liquéfiés : il compense, à chaque instant, la chaleur absorbée par la vaporisation au moyen de la chaleur dégagée par la dilution de l'acide sulfurique concentré dans l'eau d'un calorimètre renfermant le récipient qui contient le gaz liquéfié, et de manière à maintenir constante la température de l'eau du calorimètre.

Dans les expériences que j'ai faites, j'ai employé cette méthode à température constante, qui est une méthode de zéro, de la manière suivante : Un courant d'eau entrant par le robinet r' et sortant par r, après avoir circulé dans l'espace annulaire compris entre les enceintes a et b pendant un temps égal à 30 secondes environ, était réglé de manière que la température du calorimètre restât parfaitement constante et qu'elle ne dépassât pas celle du milieu ambiant de plus de 2° ; dans de telles conditions les corrections de refroidissement étaient négligeables. La quantité d'eau écoulée était reçue dans un vase et pesée ; d'autre part, la différence de la température de l'eau, à son entrée et à sa sortie, était mesurée au moyen d'un couple thermo-électrique dont les deux soudures étaient respectivement plongées dans les tubes f, f'.

Le courant d'eau est puisé dans un vase, d'une capacité d'environ 200 litres d'eau, et situé à $1^m,20$ de hauteur au-dessus du sol. Ce vase était situé dans le même endroit que l'appareil, par conséquent l'eau était maintenue à la température ambiante.

Un agitateur, composé d'un axe sur lequel sont fixées deux hélices, servait à remuer constamment l'eau du grand vase pendant l'expérience. Cet agitateur faisait un tour à chaque deux ou trois secondes, et il était mis en mouvement à l'aide d'un petit moteur Trouvé de 15 kilogrammètres de force, qui était alimenté par le courant de quelques accumulateurs.

Pour m'assurer que l'eau ne s'échauffait pas par cette agitation pendant l'expérience, je me suis servi toujours du couple thermo-électrique en mettant une des soudures dans le grand vase, tandis que l'autre soudure était maintenue à température constante dans un vase avec de la glace fondante; le galvanomètre ne donnait aucune déviation appréciable pendant une durée supérieure même à celle d'une expérience.

Le *couple thermo-électrique* dont j'ai fait usage dans ces expériences était constitué par deux fils : l'un, de platine, avec un diamètre de $0^{mm},4$, et l'autre, en fer, de $0^{mm},6$ de diamètre. Ces deux fils étaient soudés par leurs extrémités sur le fond d'un petit vase cylindrique en cuivre, à parois très minces, de 8^{mm} de hauteur et 6^{mm} de diamètre. Deux tubes en verre concentrique donnaient passage aux deux fils pour qu'ils ne touchassent pas ailleurs qu'aux soudures; le tube en verre de plus gros diamètre, rodé à l'émeri, s'engageait dans le petit vase en cuivre et le fermait hermétiquement. Les deux soudures du couple étaient disposées de la même manière. Le fil de fer était coupé en deux, permettant de cette manière d'intercaler le couple dans un circuit quelconque. Sa résistance totale ne dépassait pas deux ohms.

Il s'agit maintenant de graduer ce couple, c'est-à-dire de mesurer sa force électromotrice pour des différences de températures données. Dans ce but, je me suis servi de la méthode de mesure des forces électromotrices, due à Poggendorff, qui avait déjà servi à M. Berget [1] pour la graduation d'une pince thermo-électrique lui servant à la mesure des différences de température.

Pour la mesure des températures pendant la graduation, je me suis servi d'un thermomètre-étalon Tonnelot n° 4822 en verre dur, que j'avais étudié dans ce but au

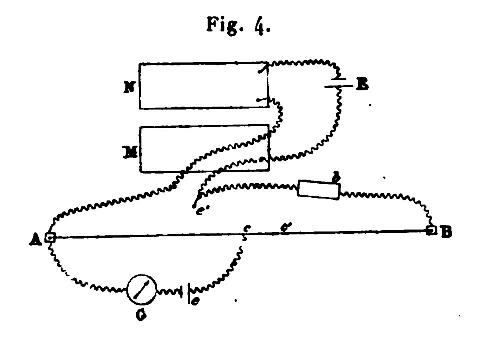
---

(1) BERGET, *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 503

Bureau international des Poids et Mesures, sous la direction de M. Guillaume.

La *fig.* 4 montre le dispositif que j'ai employé.

Fig. 4.



Le couple thermoélectrique, intercalé en *e* et en G, est un galvanomètre apériodique de M. d'Arsonval à petite résistance. AB est le fil d'un pont de Carpentier en laiton, et C le curseur qui peut glisser le long du fil AB; *b* est une boite de résistance et *e'* une force électromotrice connue, prise sur le circuit d'une pile Daniell d'une force électromotrice E et se trouvant en opposition avec *e*. L'élément Daniell est un des plus constants en circuit fermé. Il était construit avec soin. Le zinc fut amalgamé, le cuivre recouvert électrolytiquement d'une couche de cuivre pur; le sulfate de zinc et le sulfate de cuivre étaient purs. Pour prendre les dix-millièmes un par un sans changer la résistance de 10000 ohms sur laquelle l'élément Daniell était fermé, j'ai fait usage d'une méthode imaginée par M. Bouty [1], qui consiste en ceci : interposer deux boîtes de résistances M et N identiques entre elles et de 10000 ohms chacune dans le circuit de l'élément Daniell E. Deux fils de dérivation sont attachés aux extrémités de l'une des boîtes M, par exemple. Au commencement d'une expérience, toutes les

[1] Bouty, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III.

clefs de la boîte M sont fermées, tandis que celles de la boîte N sont ouvertes. Dans ce cas, la résistance sur laquelle la pile E est fermée est de 10000 ohms, et la force électromotrice comprise entre les points de dérivation est nulle. Supposons que l'on transporte des clefs de la boîte M sur la boîte N, qui correspondent à n ohms, la résistance extérieure à la pile E restera toujours constante et égale à 10000 ohms; mais la force électromotrice e', comprise entre les points de dérivation, sera $\frac{n}{10000}$ de la valeur de E.

De cette manière, pour mesurer la force électromotrice e, qui correspond à une différence de température connue entre les soudures du couple, on lui oppose la force électromotrice e', qui peut être variée à l'aide des clefs de boîte M, jusqu'à ce que le galvanomètre G est amené au zéro. On se sert en même temps de la boîte à résistance b et du curseur c.

Soit n la longueur AC mesurée sur la règle divisée du pont qui correspond à la position d'équilibre du galvanomètre, R la résistance du circuit AMbB, et l la longueur totale du fil AB, dont la résistance totale sera $l\rho$; si l'on désigne par ρ la résistance de son unité de longueur, nous aurons pour cette position d'équilibre

$$(1) \qquad \frac{e}{e'} = \frac{n\rho}{R + l\rho}.$$

Si l'on change la résistance en b, et en cherchant de nouveau la position d'équilibre à l'aide du curseur C, alors R se changera en R' et n en n'; nous aurons pour cette autre position d'équilibre, si e et e' n'ont pas changé,

$$(2) \qquad \frac{e}{e'} = \frac{n'\rho}{R' + l\rho}.$$

Des équations (1) et (2) résulte

$$\frac{e}{e'} = \frac{(n' - n)\rho}{R' - R}, \qquad \text{d'où} \qquad e = e'\,\frac{(n' - n)\rho}{R' - R}.$$

La résistance du fil AB a été mesurée d'avance et nous avons trouvé

$$l\rho = 0^{\omega},1046;$$

donc

$$\rho = \frac{0,1046}{l} = 0,0001046,$$

car la longueur du fil AB était de 1^{m}.

Pour trouver la force électromotrice e', il faut connaître E. A cet effet, on comparait E avec un élément Gouy dont la force électromotrice est reliée à la température par la formule

$$E\theta = 1^{v},390 - 0,0002\,(\theta - 12).$$

Dans ces mesures, l'une des soudures du couple thermo-électrique était plongée dans de l'eau contenue dans un vase à double paroi, maintenue à température constante par une circulation d'eau dans l'espace annulaire ; la température de l'autre soudure était indiquée par le thermomètre-étalon placé avec elle dans un vase d'une capacité de dix litres environ.

Le Tableau suivant indique la force électromotrice e, qui correspond à la différence de température des soudures rapportées au thermomètre à air :

TABLEAU III.

Température des soudures.		Force électromotrice en volts.	Température des soudures.		Force électromotrice en volts.
0°	100°	$170,932.10^{-5}$	8°,349	15°,142	$11,912.10^{-5}$
0	5,365	$9,428.10^{-5}$	8,351	14,446	$10,709.10^{-5}$
0	6,687	$11,672.10^{-5}$	10,885	26,986	$27,983.10^{-5}$
0	7,654	$13,371.10^{-5}$	10,889	24,826	$24,267.10^{-5}$
0	11,283	$19,756.10^{-5}$	10,891	23,140	$21,374.10^{-5}$
0	11,745	$20,471.10^{-5}$			

Il est à remarquer que j'avais uniquement besoin, dans mes expériences sur la détermination de J, de connaître la force électromotrice e, relative à des températures com-

prises entre 10° et 13°. Dans ces conditions, si nous désignons par θ' une différence quelconque de température comprise entre ces deux limites et par e la force électromotrice correspondante, nous aurons par le quotient

$$\frac{e}{\theta'}$$

la force électromotrice qui correspond à une différence de température de 1°, dont on prend la moyenne de plusieurs expériences,

$$\varepsilon = \frac{1}{n}\sum\frac{e}{\theta'},$$

et cela parce que la courbe, construite d'après les observations faites pour un si petit intervalle de température, est une ligne droite.

Le Tableau suivant nous indique la différence de température des deux soudures, et la force électromotrice correspondante :

TABLEAU IV.

Température des soudures t_0.	t_1.	Différence de température θ'.	Force électromotrice correspondante e.	Force électromotrice corresp. à 1° $\frac{e}{\theta'}$.
10°,585	12°,914	2°,329	$4{,}095.10^{-5}$	$1{,}758.10^{-5}$
10,507	13,370	2,863	$5{,}035.10^{-5}$	$1{,}759.10^{-5}$
10,507	13,516	3,009	$5{,}299.10^{-5}$	$1{,}761.10^{-5}$
10,502	13,470	2,968	$5{,}224.10^{-5}$	$1{,}760.10^{-5}$
11,435	12,892	1,457	$2{,}572.10^{-5}$	$1{,}765.10^{-5}$
11,435	13,028	1,593	$2{,}799.10^{-5}$	$1{,}757.10^{-5}$
11,439	13,378	1,939	$3{,}416.10^{-5}$	$1{,}762.10^{-5}$
9,209	11,292	2,083	$3{,}672.10^{-5}$	$1{,}762.10^{-5}$
9,210	11,312	2,102	$3{,}696.10^{-5}$	$1{,}758.10^{-5}$
9,340	11,479	2,139	$3{,}763.10^{-5}$	$1{,}759.10^{-5}$
9,342	11,512	2,170	$3{,}819.10^{-5}$	$1{,}760.10^{-5}$
9,342	11,531	2,189	$3{,}850.10^{-5}$	$1{,}759.10^{-5}$
10,669	12,998	2,329	$4{,}101.10^{-5}$	$1{,}761.10^{-5}$
10,670	13,018	2,348	$4{,}130.10^{-5}$	$1{,}759.10^{-5}$
10,670	13,023	2,353	$4{,}141.10^{-5}$	$1{,}760.10^{-5}$

Si nous prenons la moyenne de $\frac{e}{\theta'}$, nous trouvons pour la force électromotrice moyenne correspondant à 1° rapporté au thermomètre à air, car je corrigeais les températures indiquées par le thermomètre-étalon, de façon à les faire coïncider avec les indications du thermomètre à air, au moyen du Tableau de corrections établi par le Bureau international des Poids et Mesures pour les thermomètres-étalons en verre dur, la valeur

$$\varepsilon = 1,760.10^{-5}.$$

Si maintenant, dans une expérience, on trouve que le couple thermo-électrique développe une force électromotrice quelconque e, on en déduira la différence de température des deux soudures par la formule

$$\theta = \frac{e}{\varepsilon}.$$

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE.

Le calorimètre a étant rempli d'eau, le moteur était mis en marche et le balancier amené dans sa position d'équilibre en mettant d'abord des poids convenables sur le plateau y, puis en agissant convenablement sur le rhéostat; l'eau du calorimètre s'échauffait alors, et le courant d'eau froide était établi par $r'e'ber$, les soudures du couple thermoélectrique étant à leur place respectivement f et f' et intercalées dans le même appareil qui nous a servi à leur graduation (*fig.* 4).

Dès que le débit est réglé de façon que le galvanomètre reste au zéro, on est assuré que *le régime permanent est atteint;* alors on commence à recueillir l'eau qui s'écoule et on laisse l'expérience se continuer pendant une durée qui varie entre 4 et 11 minutes, et qui dépend de la fixité du régime permanent, dont on peut juger d'une part par la

constance du galvanomètre, et d'autre part par la division de la règle graduée qui doit rester en coïncidence avec le fil du réticule de la lunette.

Au moment même où l'on commence à recueillir l'eau, on ferme le circuit du compteur de tours, de manière que ceux-ci s'enregistrent sur le papier enfumé du cylindre.

On arrête le compteur de tours au moment même où l'on met fin à l'expérience, c'est-à-dire où l'on cesse de recueillir l'eau réfrigérante.

On calcule la force électromotrice e du couple thermo-électrique d'après la formule

$$e = e' \frac{(n' - n)\rho}{R' - R},$$

qui correspond à l'expérience, et l'on en déduit la différence de température du filet d'eau à l'entrée et à la sortie du calorimètre, par la formule

$$\theta = \frac{e}{\varepsilon}.$$

D'autre part, on pèse l'eau recueillie p, et par la formule

$$Q = p\theta c$$

on déduit la quantité de chaleur dégagée.

On lit les poids marqués déposés sur le plateau y; on connaît, d'autre part, la longueur l du bras de levier, et, si nous désignons par n le nombre total des tours comptés sur le cylindre enregistreur, nous avons le travail transformé par la formule

$$T = n.2\pi l P.$$

Connaissant la quantité de chaleur dégagée et le travail dépensé, l'équivalent mécanique de la calorie est donné par le quotient

$$J = \frac{T}{Q} = \frac{2\pi l n P}{p\theta c}.$$

Le Tableau suivant montre les nombres relatifs à l'expérience I du Tableau VI.

TABLEAU V. — *Expérience I.*

Travail.

$T = 2\pi l n P$,

$l = 0^{m},280$,

$P = 0^{kg},51482$,

$n = 10797$.

Donc

$T = 2.3,1416.0,280.10797.0,51482$,

$T = 9779,088^{kgm}$,

Chaleur.

$$Q = pc\theta = pc\,\frac{e'(n'-n)\rho}{\varepsilon(R'-R)},$$

$n' - n = 276,8$ divisions,

$\rho = 0^{\omega},0001046$,

$\rho(n'-n) = 0^{\omega},02895$,

$e' = \frac{9900}{10000}\,1^{v},069 = 1^{v},0583$,

$R' - R = 1000^{\omega}$,

$\varepsilon = 1,760.10^{-5}$ de volt,

$p = 13^{kg},1691$,

$c = 1$,

$$Q = \frac{13,1691.1.1,0583.0,02895}{1,760.10^{-5}.1000},$$

$Q = 22^{kg-cal},9274$.

$$J = \frac{T}{Q} = \frac{9779,088}{22,9274} = 426,51.$$

Le filet d'eau réfrigérant était de l'eau distillée, et j'ai admis que, entre 10° et 13°, sa chaleur spécifique est égale à l'unité.

Dans le Tableau suivant, la colonne intitulée :

Durée donne la durée d'une expérience en minutes et secondes.

n, le nombre total des tours de l'axe du calorimètre.

P, le poids en kilogrammes qu'il faut mettre dans le plateau de balance, pour ramener le bâti mobile dans la position d'équilibre.

T, la valeur du travail en kilogrammètres.

La longueur du bras de levier *l* qui n'est pas inscrite dans ce Tableau a été dans toutes les expériences la même.

$l = 0^{m},280$.

θ, l'élévation de température du filet d'eau après avoir circulé autour du calorimètre. Il est à remarquer qu'une goutte d'eau qui entrait par le robinet r' mettait en moyenne 40 secondes pour sortir par r.

Eau, la quantité d'eau écoulée.

Q, le nombre des kilogrammes-calories de chaque expérience.

J, la dernière colonne, donne la valeur de l'équivalent mécanique de la calorie en kilogrammètres, à Paris, rapportée au thermomètre à air, et considérant que la chaleur spécifique de l'eau est l'unité entre 10° et 13° centigrade.

TABLEAU VI.

Numéro de l'expérience.	Travail				Chaleur			
	Durée.	*n*.	P.	T.	θ.	Eau.	Q.	J.
	m s		kg	kgm	°	kg	kg-cal	
1	8.54	10797	0,51482	9779,088	1,741	13,1091	22,9274	426,51
2	11.33	14578	0,53488	13718,130	1,949	16,4947	32,1483	426,71
3	6.40	8413	0,53511	7920,157	1,511	12,2870	18,5657	426,60
4	4.11	5439	0,55137	5275,964	1,478	8,3649	12,3634	426,74
5	4.37	5427	0,50067	4780,261	1,323	8,4594	11,1918	427,12
6	7.43	10154	0,56058	10014,164	1,783	13,1607	23,4655	426,76
7	9. 8	11367	0,53020	10602,914	1,377	18,0514	24,8568	426,56
8	5.56	7447	0,53441	7001,574	1,776	9,2369	16,4048	426,79
9	5.28	6741	0,52301	6202,394	1,681	8,6517	14,5436	426,52
10	7.12	10247	0,61221	11036,464	2,018	12,8172	25,8651	426,69
11	6.37	9274	0,59706	9741,410	1,785	12,7807	22,8136	427,00
12	5.30	7368	0,59608	7726,821	1,749	10,3462	18,0955	427,02
13	7.54	11012	0,59390	11505,822	1,825	14,7747	26,9640	426,71
14	5. 6	7170	0,59891	7554,434	1,948	9,0948	17,7167	426,40
15	4.24	6326	0,60541	6737,496	1,895	8,3306	15,7864	426,80
16	4.21	5910	0,57020	5928,633	1,586	8,7686	13,9070	426,31
17	4.15	5793	0,57521	5862,223	1,464	9,3951	13,7544	426,21
18	4.17	5794	0,57620	5873,428	1,777	7,7529	13,7770	426,33
19	5.24	7479	0,60021	7897,311	1,548	11,9448	18,4911	427,09
20	4.21	6184	0,60558	6588,432	1,783	8,6626	15,4455	426,56
21	4. 8	5748	0,59188	5985,392	1,730	8,1047	14,0211	426,88

Numéro de l'expérience.	Travail				Chaleur			
	Durée.	*n*.	P.	T.	θ.	Eau.	Q.	J.
	m s		kg	kgm	o	kg	kg-cal	
22.....	4. 2	5591	0,60021	5903,715	1,543	8,9672	13,8360	426,71
23.....	5.40	7832	0,58874	8113,817	1,764	10,7895	19,0326	426,31
24.....	4.55	6712	0,58152	6866,827	1,581	10,1904	16,1109	426,22
25.....	4.45	6642	0,59543	6957,760	1,812	8,9961	16,3011	426,82
26.....	5.38	7683	0,58142	7858,934	1,786	10,3075	18,4092	426,90
27.....	5. 5	7188	0,60251	7619,247	1,732	10,2926	17,8265	426,41
28.....	3.38	5152	0,60408	5475,341	1,583	8,1016	12,8248	426,93
29.....	3.44	4260	0,48601	3642,375	1,257	6,7905	8,5357	426,72
30.....	3.90	4180	0,55322	4068,314	1,792	5,3218	9,5362	426,63
31.....	5.16	7111	0,57521	7196,118	1,778	9,4825	16,8601	426,81

La moyenne générale de toutes les expériences du Tableau précédent est

$$J = 426,7 \text{ en kilogrammètres,}$$

et de

$$4,1857.10^7 \text{ dans le système C.G.S.,}$$

admettant pour Paris

$$g = 980,96.$$

Le Comité international des Poids et Mesures a adopté, comme échelle thermométrique *normale*, l'échelle centigrade du *thermomètre à hydrogène*; alors, en faisant les corrections nécessaires pour réduire la valeur de J à cette échelle, on trouve

$$J = 426,84.$$

Les écarts donnés par divers expérimentateurs, entre l'échelle absolue et l'échelle normale, sont tellement petites qu'on ne peut pas même leur déduire le signe entre 0° et 100°; par conséquent, cette dernière valeur de J peut être considérée comme réduite à l'échelle absolue.

CONCLUSIONS.

Dans le Travail que je viens d'exposer, j'ai donc pu perfectionner la méthode de Joule en mesurant *directement* le travail dépensé et la chaleur produite, les deux mesures étant faites par une méthode de zéro.

De plus, en prenant un moteur d'une puissance relativement considérable (un cheval-vapeur), j'ai augmenté la quantité de chaleur produite pendant l'unité de temps, ce qui m'a permis de réduire à un temps plus court la durée de l'expérience.

J'ai obtenu ainsi, pour l'équivalent mécanique de la calorie, le nombre

$$J = 426,70,$$

dans lequel je crois le chiffre des unités *exact*, le chiffre des dixièmes 0,7 étant probable.

Ce travail a été effectué au laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne. Je désire, en terminant cet exposé, adresser à M. le professeur Lippmann toute ma reconnaissance pour l'accueil sympathique que j'ai reçu dans son laboratoire, pour les conseils si utiles qu'il m'a donnés pendant le cours de ces expériences, et pour l'intérêt qu'il m'a constamment témoigné.

Je suis heureux aussi de témoigner à M. Maneuvrier, sous-directeur du laboratoire, ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a bien voulu me porter pendant mon séjour au laboratoire ; et à M. Berget, attaché au laboratoire, ma respectueuse reconnaissance.

SYNTHÈSES AU MOYEN DES ÉTHERS CYANACÉTIQUES ET CYANOSUCCINIQUES;

PAR M. L. BARTHE.

INTRODUCTION.

Dans un Mémoire récent (¹), M. Haller, résumant l'ensemble des recherches qui ont été faites, tant en France qu'à l'étranger, sur des dérivés du méthane dans lequel 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène ont été remplacés par des radicaux dits *négatifs*, a fait ressortir que, suivant la nature et le nombre des radicaux introduits, la molécule, de neutre qu'elle était primitivement, pouvait prendre un caractère plus ou moins acide.

Cet exposé sert d'introduction à l'ensemble de ses études et de celles de M. Held, un de ses élèves, études qui ont porté sur les éthers malonique, cyanacétique, benzoylacétique et acéto-acétique. Ces recherches ont démontré que, lorsqu'on introduit du cyanogène dans le groupement CH^2 de ces molécules, les corps résultant jouissent de propriétés nettement acides et décomposent les carbonates comme les acides les plus énergiques.

La découverte de ces corps a permis d'introduire dans la Science une « fonction acide nouvelle », présentant beaucoup d'analogie avec celle des nitroéthanes de M. V. Mayer, et celle des dicétones-β, découverts depuis, dans la série aromatique, par MM. Baeyer et Perkin (dibenzoylméthane), et, dans la série grasse, par M. A. Combes (acétylacétone).

On trouvera, dans le Mémoire indiqué plus haut, l'historique complet de cette théorie, si féconde en découvertes,

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, XVI, p. 403.

et la nomenclature des nombreux composés préparés par l'auteur lui-même et l'un de ses élèves ([1]).

Appliquant la méthode décrite par M. Haller, pour la préparation du benzoylcyanacétate d'éthyle, j'ai obtenu déjà le benzoylcyanacétate de méthyle ([2])

$$C^6H^5.CO.CH\begin{cases} CAz \\ CO^2CH^3 \end{cases},$$

par l'action du chlorure de benzoyle sur le cyanacétate de méthyle sodé. Le composé obtenu possède une réaction franchement acide et rentre dans le groupe des corps étudiés par M. Haller et par M. Held.

Le cyanacétate d'éthyle et le cyanacétate de méthyle m'ont servi de point de départ pour mes recherches sur les cyanosuccinates d'éthyle et de méthyle et leurs dérivés.

Avant de faire connaître les résultats obtenus dans mes recherches personnelles, j'ai cru utile de résumer ceux que j'ai obtenus avec M. Haller, et qui, d'ailleurs, ont servi de point de départ à ce travail. J'étudierai successivement certaines propriétés chimiques et physiques des éthers cyanosuccinique et cyanotricarballylique, et les composés synthétiques que le premier m'a permis d'obtenir. Je décrirai ensuite les espèces chimiques nouvelles que j'ai préparées dans la série méthylique. Je terminerai en faisant connaître des corps obtenus par l'action de l'éther α-bromopropionique et de l'éther monobromosuccinique sur les cyanacétate et cyanosuccinate d'éthyle sodés.

CHAPITRE I.

Dans une Communication à l'Académie des Sciences ([3]), M. Haller et moi avons montré que l'éther cyanacétique

---

([1]) Held, Thèse de l'École supérieure de Pharmacie, Nancy, diplôme supérieur, 1882, et Thèse de Doctorat ès sciences, Paris, 1888.

([2]) *Comptes rendus*, t. CI, p. 1270.

([3]) *Ibid.*, t. CVI, p. 1413.

sodé fournissait, par l'action du monochloracétate d'éthyle, de l'éther cyanosuccinique d'abord, et, en second lieu, par réaction secondaire, du cyanotricarballylate d'éthyle. Les équations suivantes rendent compte de ces réactions successives :

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{l} \mathrm{CHNa}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{CAz} \\ \diagdown \mathrm{CO^2C^2H^5}\end{array} + \mathrm{CH^2Cl.CO^2C^2H^5} \\ \quad = \mathrm{NaCl} + \begin{array}{l}\mathrm{CH}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{CAz} \\ \diagdown \mathrm{CO^2C^2H^5}\end{array} \\ | \\ \mathrm{CH^2.CO^2C^2H^5}\end{array}. \end{array}\right.$$

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} \mathrm{CHNa}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{CAz} \\ \diagdown \mathrm{CO^2C^2H^5}\end{array} + \begin{array}{l}\mathrm{CH}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{CAz} \\ \diagdown \mathrm{CO^2C^2H^5}\end{array} \\ | \\ \mathrm{CH^2.CO^2C^2H^5}\end{array} \\ \quad = \mathrm{CH^2}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{CAz} \\ \diagdown \mathrm{CO^2C^2H^5}\end{array} + \begin{array}{l}\mathrm{CNa}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{CAz} \\ \diagdown \mathrm{CO^2C^2H^5}\end{array} \\ | \\ \mathrm{CH^2.CO^2C^2H^5}\end{array}. \end{array}\right.$$

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} \begin{array}{l}\mathrm{CNa}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{CAz} \\ \diagdown \mathrm{CO^2C^2H^5}\end{array} \\ | \\ \mathrm{CH^2.CO^2C^2H^5}\end{array} + \mathrm{CH^2Cl.CO^2C^2H^5} \\ \quad = \begin{array}{l}\mathrm{CH^2.CO^2C^2H^5} \\ | \\ \mathrm{C}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{CAz} \\ \diagdown \mathrm{CO^2C^2H^5}\end{array} \\ | \\ \mathrm{CH^2.CO^2C^2H^5}\end{array} + \mathrm{NaCl}. \end{array}\right.$$

L'équation (1) explique la formation de l'éther cyanosuccinique.

L'équation (2) montre que l'éther cyanosuccinique produit réagit sur l'éther cyanacétique sodé restant pour donner de l'éther cyanosuccinique sodé.

Ce dernier subit, à son tour, l'action de l'éther mono-

chloracétique pour fournir de l'éther cyanotricarballylique (équation 3).

De l'ensemble de ces réactions, il résulte que la moitié seulement de l'éther cyanacétique mis en œuvre prend part à la formation des corps engendrés. L'expérience nous a, en effet, montré qu'on pouvait isoler par distillation fractionnée l'autre moitié de l'éther cyané.

Pour montrer, d'ailleurs, que les résultats sont bien d'accord avec la théorie, nous avons fait la synthèse de l'éther cyanotricarballylique en traitant directement l'éther cyanosuccinique obtenu dans une préparation antérieure par de l'alcoolate de soude d'abord, puis par de l'éther monochloracétique.

Pour la préparation de l'éther cyanosuccinique,

$$\begin{array}{l} CH\left\langle\begin{array}{l} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{array}\right. \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array}$$

, on ajoute à 22^{gr} de cyanacétate d'éthyle étendu de 20^{gr} d'alcool absolu une dissolution de $4^{gr},6$ de sodium dans 100^{gr} du même alcool. Le mélange donne lieu à une légère élévation de température et prend, à la longue, une coloration rougeâtre. L'éther cyanacétique sodé ainsi produit est chauffé au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant avec $24^{gr},5$ de monochloracétate d'éthyle rectifié. On continue l'opération tant que le liquide présente une réaction alcaline ; deux à trois heures suffisent pour que le mélange devienne neutre au tournesol. Après refroidissement, on filtre pour séparer le chlorure de sodium, et l'on chasse l'alcool par distillation. Le résidu est additionné d'eau ; il se précipite une huile rougeâtre, dense, qui gagne le fond du ballon. On agite le mélange avec de l'éther. Après épuisement, la solution éthérée, desséchée sur du chlorure de calcium, est distillée au bain-marie pour chasser l'éther, puis dans le

vide relatif. Il distille d'abord de l'alcool, de l'éther monochloracétique, de l'éther cyanacétique non entré en réaction, et un liquide qui passe de 157°-167° sous une pression de $0^m,015$, et qui est du cyanosuccinate d'éthyle. A partir de cette température, le liquide du ballon jaunit et ne distille plus guère que vers 185°, jusqu'à 200°-215°, en fournissant une huile épaisse, légèrement ambrée, qui souvent se concrète dans le récipient : elle constitue le cyanotricarballylate d'éthyle. Dans le rectificateur, il reste un résidu noirâtre (¹).

L'éther cyanosuccinique est un liquide incolore, très épais, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis. Il bout à 260°-262°, à la pression ordinaire, sans subir de décomposition notable; il prend seulement une teinte légèrement jaunâtre. Soumis pendant quelques heures à un froid de — 20°, il ne s'est pas solidifié, sa solution alcoolique ne colore pas les persels de fer; c'est un corps très stable.

En traitant l'éther monobromosuccinique par du cyanure de potassium en solution alcoolique et à chaud, M. Orlowski a signalé, sans insister, la production de l'éther cyanosuccinique et sa transformation en acide éthényltricarbonique sous l'influence de la potasse à l'ébullition (²).

MM. Nicolaus Zelynsky et Athanasius Bitschichin, quelque temps après que nous avions signalé notre mode général de préparation de l'éther cyanosuccinique, le trouvèrent à leur tour parmi les produits résultant de l'action de l'éther monobromacétique sur le cyanure de potassium (³). L'éther obtenu par ces auteurs distillait à 286°-

(¹) *Bulletin de la Société chimique*, t. LI, p. 300, et *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. XVIII.

(²) BEILSTEIN, t. I, p. 592 et 685.

(³) *Berichte Deutsch. chem. Ges.*, t. XXI, p. 3400.

290°, sans décomposition. Les équations suivantes rendent compte des réactions successives qui donnent naissance à ce composé.

$$(1)\quad CH^2Br.CO^2C^2H^5 + CAzK = KBr + CH^2\langle{}^{CAZ}_{CO^2C^2H^5},$$

$$(2)\quad CH^2\langle{}^{CAz}_{CO^2C^2H^5} + CAzK = CAzH + CHK\langle{}^{CAz}_{CO^2C^2H^5},$$

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} CHK\langle{}^{CAz}_{CO^2C^2H^5} + CH^2Br.CO^2C^2H^5 \\ = KBr + \begin{array}{l} CH\langle{}^{CAz}_{CO^2C^2H^5} \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array} . \end{array}\right.$$

Éther éthényltricarbonique $\begin{array}{l} CH\langle{}^{CO^2C^2H^5}_{CO^2C^2H^5} \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array}.$

On a abandonné de l'éther cyanosuccinique dans de l'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique ; au bout de deux ou trois jours, on observe déjà un précipité blanc, cristallin, qui est du chlorhydrate d'ammoniaque. Quand ce dépôt n'augmente plus, on évapore le liquide au bain-marie, et on lave le résidu avec une solution de carbonate de soude. Il se précipite une huile qui est reprise avec de l'éther : cette solution, après avoir été desséchée sur du chlorure de calcium, est distillée dans le vide partiel. La majeure partie du produit passe entre 156°-158°, sous une pression de 15^{mm}, et à 267° (corr.), à la pression de 750^{mm}, en se colorant légèrement.

Les nombres fournis par l'analyse ([1]) correspondent à

([1]) *Bull. Soc. chim.*, t. LI, p. 300.

ceux de l'éther éthényltricarbonique formé en vertu de la réaction suivante :

$$\begin{array}{l} CH\left\langle\begin{array}{l}CAz\\ CO^2C^2H^5\end{array}\right. + 2C^2H^5OH + 2HCl \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH\left\langle\begin{array}{l}CO^2C^2H^5\\ CO^2C^2H^5\end{array}\right. + AzH^4Cl + C^2H^5Cl. \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array}$$

Cet éther a été obtenu par M. Bischoff (¹) en traitant l'éther malonique sodé par le monochloracétate d'éthyle. Cet auteur lui attribue 278° (non corrigé) comme point d'ébullition : à cette température, il subirait une légère décomposition. En saponifiant cet éther, M. Bischoff a obtenu exclusivement de l'acide succinique (²) : il se servait d'une solution aqueuse et concentrée de potasse caustique dans la proportion de une fois et demie la quantité théorique.

Éther cyanotricarballylique $\begin{array}{l} CH^2.CO^2C^2H^5 \\ | \\ C\left\langle\begin{array}{l}CAz\\ CO^2C^2H^5\end{array}\right. \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5. \end{array}$

Dans la préparation de l'éther cyanosuccinique, nous avons observé que, vers 200°-215° surtout, sous une pression de $0^m,015$, il distille un liquide visqueux, qui souvent se concrète dans le récipient même. En refroidissant le produit à quelques degrés au-dessous de 0, le liquide se prend rapidement en masse : celle-ci est disposée sur des plaques de porcelaine dégourdie pour la débarrasser d'un produit huileux qui la souille, desséchée entre des feuilles de papier à filtrer et enfin dissoute dans de l'alcool. Cette

(¹) *Liebig's Annalen*, t. CCXIV, p. 38.
(²) *Annal. Chem. und Pharm.*, t. CCXIV, p. 39.

solution, soumise à l'évaporation spontanée, laisse déposer de magnifiques cristaux blancs, durs, fondant à 40°-41°, solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau et les alcalis. Ils se conservent très bien à l'air et à la lumière. Leur densité est de 1,1869 à 18° C. Leur solution alcoolique est sans action sur les persels de fer.

Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, nous avons obtenu ces mêmes cristaux en traitant directement l'éther cyanosuccinique sodé par du monochloracétate d'éthyle. Cette synthèse suffit à montrer la nature et la constitution de cet éther, qui est bien celui d'un acide cyanotricarballylique. Cet acide peut être lui-même considéré comme le mononitrile de l'acide iso-allylène tétracarbonique.

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2.CO^2H \\ |\;\diagup CAz \\ C \\ |\;\diagdown CO^2H \\ CH^2.CO^2H \end{array}}_{\text{Acide cyano-tricarballylique.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} CH^2.CO^2H \\ |\;\diagup CO^2H \\ C \\ |\;\diagdown CO^2H \\ CH^2.CO^2H \end{array}}_{\text{Acide iso-allylène tétracarbonique.}}$$

L'éther de ce dernier acide a été obtenu par M. Bischoff en traitant l'éther éthényltricarbonique sodé par du monochloracétate d'éthyle ([1]).

On peut aussi le considérer comme de l'acide citrique dans lequel la fonction alcoolique a été remplacée par la fonction nitrile, ce qui en fait l'éther cyanhydrique de ce même acide.

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2.CO^2H \\ |\;\diagup OH \\ C \\ |\;\diagdown CO^2H \\ CH^2.CO^2H \end{array}}_{\text{Acide citrique.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} CH^2.CO^2H \\ |\;\diagup CAz \\ C \\ |\;\diagdown CO^2H \\ CH^2.CO^2H \end{array}}_{\text{Acide cyanotricarballylique.}}$$

([1]) *Liebig's Annalen*, t. CCXIV, p. 61.

CHAPITRE II.

ACTION DE LA POTASSE EN SOLUTION ALCOOLIQUE SUR L'ÉTHER CYANOSUCCINIQUE.

L'éther cyanosuccinique ayant pour formule de constitution

$$\begin{matrix} CH\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

, l'action de la potasse doit avoir pour effet de saponifier les fonctions *éther* et de transformer la fonction nitrile en fonction acide, réactions qui peuvent être traduites par l'équation suivante :

$$\begin{matrix} CH\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{matrix} + 3KHO + H^2O$$

$$= \begin{matrix} CH\begin{cases} CO^2K \\ CO^2K \end{cases} \\ | \\ CH^2.CO^2K \end{matrix} + 2(C^2H^5OH) + AzH^3.$$

D'après Orlowski ([1]), cette saponification s'effectuerait réellement suivant cette équation, et l'auteur aurait obtenu de l'acide éthényltricarbonique. Ajoutons cependant que Bischoff, en essayant de saponifier l'éther de ce dernier acide, n'a pas réussi à l'isoler et a toujours obtenu de l'acide succinique ([2]). De même, Zelynsky et Bitschichin ont trouvé, après nous, que l'éther cyanosuccinique, par saponification avec l'acide chlorhydrique, fournissait de l'acide succinique.

Enfin M. Haller a remarqué que, lorsque le groupe CAz est uni à CH, relié lui-même à deux groupes négatifs

---

([1]) *Journal de la Société chimique russe,* t. IX, p. 278, d'après Beilstein, t. I, p. 685.

([2]) *Ann. der Chem. und Pharm.,* t. CCXIV, p. 44.

(éthers cyanomalonique, acétocyanacétique), il s'élimine par la saponification sous forme d'acide carbonique.

Les faits que j'ai observés confirment les essais de M. Bischoff et les remarques de M. Haller. L'éther cyanosuccinique n'a fourni à la saponification que de l'acide succinique et non de l'acide éthényltricarbonique. L'équation suivante rend compte de ces réactions :

$$\begin{matrix} CH\left\langle\begin{matrix} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}\right. \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{matrix} + 4KHO + H^2O = \begin{matrix} CH^2.CO^2K \\ | \\ CH^2CO^2K \end{matrix} + AzH^3 + 2(C^2H^5OH) + CO^3K^2.$$

A 20^{gr} d'éther cyanosuccinique en solution dans 50^{gr} d'alcool à 95°, on a ajouté 25^{gr} de potasse caustique pure dissoute dans 150^{gr} du même alcool. Le mélange, devenu jaune rougeâtre, a été chauffé au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant pendant dix-huit à vingt heures. Après une heure et demie environ, l'ammoniaque commence à se dégager, et cela jusqu'à la fin. La couche inférieure qui se dépose au fond du ballon a fourni, après traitement approprié, des cristaux transparents ne contenant pas d'azote, insolubles dans l'alcool et l'éther, solubles, au contraire, dans l'eau distillée en formant une solution qui, soumise aux réactifs, a fourni les propriétés des succinates alcalins. La couche supérieure du ballon fait effervescence avec l'acide sulfurique.

Le succinate de potasse obtenu a été transformé en succinate de baryte.

Le dosage du métal dans ce dernier composé a fourni les résultats suivants :

	I.	II.	Calculé pour $C^4H^4O^4Ba$ par rapport au sel anhydre.
Poids du sel desséché sous la cloche..................	0,3070	0,4408	»
Perte en H^2O à 115°.......	0,0125	0,0183	»
Soit H^2O pour 100........	4,07	4,15	»
Sulfate de baryte trouvé...	0,2717	0,3895	»
Soit Ba....................	0,1597	0,2290	»
Et Ba pour 100............	54,24	54,20	54,15

L'alcool, produit de saponification, a été caractérisé par la réaction à l'iodoforme.

La potasse en solution alcoolique dédouble donc l'éther cyanosuccinique en acide succinique, acide carbonique, alcool et ammoniac.

MM. Zelynski et Bitschichin [1], en faisant agir l'acide chlorhydrique concentré sur l'éther cyanosuccinique ont observé la transformation du groupe CAz en acide carbonique et ammoniac; mais ils n'ont pas obtenu, par cette méthode, l'acide éthényltricarbonique.

Cyanotricarballylate d'éthyle

$$\begin{array}{l} CH^2.CO^2C^2H^5 \\ | \quad \diagup CAz \\ C \\ | \quad \diagdown CO^2C^2H^5 \\ CH^2.CO^2C^2H^5. \end{array}$$

Comme autres propriétés de ce nouveau composé, j'ajouterai que ses solutions alcooliques sont sans action sur les persels de fer. Il se dépose de ces mêmes solutions en cristaux très nets et très volumineux, d'autant plus volumineux même que les liqueurs sont peu concentrées et s'évaporent plus lentement. Dans ce dernier cas, on obtient de véritables macles. Ces cristaux se conservent fort bien, sans qu'il soit besoin de les soustraire à l'action de l'air ou de la lumière.

---

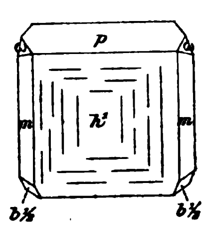
(1) *Bericht. Deutsche chem.*, t. XXI, p. 3400.

M. Goguel, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Bordeaux, a bien voulu déterminer ces cristaux.

Propriétés cristallographiques.

Cristaux volumineux appartenant au système monoclinique, présentant les formes pmh^1, la face h^1 étant très développée, puis la face $b^{\frac{1}{2}}$ et des faces ω sur l'angle e inclinées sur les arêtes d, mais non mesurables.

Fig. 1.



La face h^1, arrondie légèrement sur les bords, est striée suivant deux directions rectangulaires, comme l'indique la figure, et un peu creusée en trémie. Néanmoins, dans les petits cristaux, on peut avoir d'assez bonnes mesures pour h^1 ainsi que pour p et m.

L'observation goniométrique de ces cristaux demande beaucoup de précaution, car ils se ternissent facilement quand on les touche et quelquefois même, s'ils sont gros, éclatent entre les doigts; les manier avec une pince est aussi très délicat à cause de leur fragilité.

Voici les mesures qu'ils nous ont fournies :

Angles des normales.		Mesurés.
ph^1	(001) (100)	72°. 6' *
mh^1	(110) (100)	54.20
mm	(110) ($\bar{1}$11)	71 *

Angles des normales.		Mesurés.
$mb^{\frac{1}{2}}$	$(\bar{1}10)(\bar{1}11)$	38°.41 *
$pb^{\frac{1}{2}}$	$(001)(\bar{1}11)$	61.26
mp sur d	$(110)(001)$	100.71
mp sur d	$(110)(001)$	59.56
$h'b^{\frac{1}{2}}$	$(\bar{1}00)(\bar{1}11)$	108.32

Choisissant les trois angles qui se prêtent le mieux au calcul, on a

$$a:b:c = 1,4734:1:1,2093,$$
$$ph'\ 72°6'.$$

Grâce à la présence du groupe $CH\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}$, nous avons vu que l'éther cyanosuccinique était susceptible de fournir un dérivé sodé $CNa\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}$ qui m'a permis de réaliser un certain nombre de synthèses nouvelles par le remplacement ultérieur du métal alcalin par des radicaux d'iodures alcooliques ou de chlorures aromatiques. Voici quelques produits de substitution que j'ai obtenus par cette méthode :

Méthylcyanosuccinate d'éthyle $CH^3.C\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}$; $CH^2.CO^2C^2H^5$.

La préparation de cet éther offre une particularité curieuse : c'est que, si l'on dissout le sodium dans de l'alcool méthylique, et si l'on fait agir l'iodure de méthyle sur le cyanosuccinate d'éthyle sodé, on n'obtient plus le corps cherché, mais bien le *méthylcyanosuccinate de méthyle,* $CH^3.C\begin{cases}CAz\\CO^2CH^3\end{cases}$; $CH^2.CO^2CH^3$. J'avais tout d'abord employé de l'alcool méthylique comme dissolvant du sodium : le

produit obtenu donnait à l'analyse des résultats tout à fait concordants entre eux, mais tout différents de ceux exigés théoriquement par le méthylcyanosuccinate d'éthyle. J'ai essayé alors de préparer ce dernier composé en opérant la substitution en tubes scellés vers 70°, mais toujours en présence de l'alcool méthylique. L'analyse du composé, obtenu dans ces conditions, fournissait des résultats absolument conformes aux premiers. C'est qu'en effet, dans ce cas, le radical CH^3 se substitue au radical C^2H^5 pour donner effectivement le composé

$$CH^3.C \begin{cases} CAz \\ CO^2CH^3 \end{cases} \\ \quad | \\ CH^2.CO^2CH^3.$$

Ce remplacement du radical « éthyle » par le radical « méthyle » ou par un autre radical alcoolique, ne doit pas nous étonner. Il y a longtemps déjà que pour d'autres cas que le nôtre, MM. Friedel et Crafts ([1]) ont observé de semblables substitutions. De même M. Purdie ([2]), à différentes reprises, en a signalé avec les éthers fumarique, cinnamique, acétique; puis M. Peters ([3]), avec les éthers acétylacétique et éthylacétylacétique. MM. Haller et Held ([4]) ont aussi fait cette remarque à propos des acétylcyanacétates de méthyle et d'éthyle. J'en donnerai de nouveaux exemples dans la suite de ce travail, et je montrerai également que le radical « méthyle » peut être remplacé par le radical « éthyle ».

Cependant le composé $CH^3.C \begin{cases} CAz \\ CO^2CH^3 \end{cases}$, que je pré-
$\quad | $
$CH^2.CO^2CH^3$

([1]) *Comptes rendus*, t. LVII, p. 877 et 986.
([2]) *B. B.*, t. XX, p. 1555.
([3]) *Ibid.*, t. XX, p. 1155 et 3318.
([4]) *Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 247, et *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVII, p. 226.

pare aussi par une autre méthode décrite dans le Chapitre III, se produit dans les conditions suivantes : à 20^{gr} de cyanosuccinate d'éthyle, on ajoute $2^{gr},30$ de sodium dissous dans 30^{gr} d'alcool méthylique. L'éther cyanosuccinique sodé ainsi produit est chauffé au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec 15^{gr} environ d'iodure de méthyle rectifié à 42°-44°. Au bout de dix heures à peu près, le mélange neutre au tournesol a été évaporé pour chasser l'alcool méthylique. Au résidu on a ajouté de l'eau, qui a précipité un liquide huileux et rougeâtre, puis de l'éther, qui a dissous ce dernier composé. La solution, débarrassée de l'éther, préalablement desséchée sur du chlorure de calcium, a été distillée dans le vide relatif. Il passe d'abord des produits colorés, rougeâtres, dus à la décomposition de l'iodure de méthyle non entré en réaction. A 204° surtout, sous une pression de $0^{m},045$, il distille un liquide huileux, incolore, et il reste un résidu brunâtre dans le rectificateur.

Le produit huileux, rectifié, constitue le *méthylcyanosuccinate de méthyle*,

$$CH^3.C\begin{cases}CAz\\CO^2CH^3\end{cases}$$
$$\quad|$$
$$CH^2.CO^2CH^3$$

ainsi que le prouvent les résultats fournis par l'analyse :

	I.	II.	Calculé pour $C^8H^{11}AzO^4$.
Poids de la substance......	0,2090	0,5418	»
CO^2 trouvé..............	0,3933	1,0356	»
H^2O trouvée.............	0,1209	0,3061	»

Soit, en centièmes,

C pour 100................	51,32	52,12	51,89
H pour 100	6,43	6,28	5,95

Dosage de l'azote.

Substance	0,2475	»	»
Trouvé : Az	0,0184	»	»
Soit Az pour 100..........	7,44	»	7,56

Pour obtenir le composé *méthylcyanosuccinate d'éthyle*, $CH^3.C\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}$, $| \; CH^2.CO^2C^2H^5$, que je m'étais tout d'abord proposé de préparer, il suffit de dissoudre le sodium dans de l'alcool éthylique absolu et de chauffer le mélange dans les mêmes conditions que plus haut. A la température de 189°-191, sous une pression de $0^m,08$, il distille un liquide huileux, incolore, qui constitue le méthylcyanosuccinate d'éthyle formé en vertu de la réaction suivante :

$$\begin{matrix}CNa\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}+CH^3I\\|\\CH^2CO^2C^2H^5\end{matrix} = \begin{matrix}CH^3.C\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}\\|\\CH^2.CO^2C^2H^5\end{matrix} + NaI.$$

En effet, l'analyse a donné les nombres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^{15}AzO^4$.
Poids de la substance.....	0,5352	0,3811	»
Trouvé : CO^2	1,1037	0,7952	»
» H^2O............	0,3364	0,2615	»
Soit C pour 100	56,24	56,91	56,34
Soit H pour 100	6,98	7,62	7,04

Dosage de l'azote.

	I.	II.	Calculé
Poids de la substance.....	0,4588	0,2545	»
AzH^3 trouvée	0,0357	0,0195	»
Az trouvé................	0,0294	0,0161	»
Soit Az pour 100.........	6,41	6,33	6,57

Le méthylcyanosuccinate d'éthyle est le mononitrile correspondant au méthyléthényltricarbonate d'éthyle préparé par M. Bischoff (¹), en traitant l'éther éthényltricarbonique sodé par de l'iodure de méthyle. MM. Bischoff

(¹) *Liebig's Annalen*, t. CCXIV, p. 53.

et Kuhlberg (¹) l'ont encore obtenu par l'action de l'éther chloracétique sur l'éther méthylmalonique sodé.

Éthylcyanosuccinate d'éthyle $C^2H^5.C\begin{cases}CAz\\CH^2C^2H^5\end{cases}$
$|$
$CH^2.CO^2C^2H^5$.

Pour préparer ce composé, on ajoute à 20gr d'éther cyanosuccinique sodé, obtenu comme précédemment, 20gr environ d'iodure d'éthyle (rectifié à 72°). On a chauffé le mélange pendant douze heures au bain-marie, et au réfrigérant ascendant, jusqu'à réaction neutre au tournesol. On a chassé l'alcool par distillation, et le résidu a été additionné d'eau, puis d'éther. Cette dernière solution, privée d'eau par contact avec du chlorure de calcium, a été distillée dans le vide relatif, sous une pression de 0m,03. Jusqu'à 165° passent des vapeurs rougeâtres dues à la décomposition de l'iodure d'éthyle non entré en réaction, et de 170°-180° une huile incolore, très épaisse, qui est de l'éthylcyanosuccinate d'éthyle, formé en vertu de la réaction suivante :

$$\begin{array}{l}CNa\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}\\ |\\ CH^2.CO^2C^2H^5\end{array} + C^2H^5I = \begin{array}{l}C^2H^5.C\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}\\ |\\ CH^2.CO^2C^2H^5\end{array} + NaI.$$

En effet, l'analyse a fourni les chiffres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé pour $C^{11}H^{17}AzO^4$.
Poids de la substance.....	0,1576	0,2520	»
Trouvé : CO^2	0,3331	0,5336	»
» H^2O............	0,1098	0,1750	»
Soit C pour 100..........	57,64	57,74	58,15
Soit H pour 100...........	7,74	7,72	7,49

(¹) *Berichte Deutsch chem. Ges.*, t. XXIII, p. 634.

Dosage de l'azote.

	I.	II.	Calculé pour $C^{11}H^{15}AzO^{4}$.
Poids de la substance.....	0,2349	»	»
AzH^3 trouvée............	0,0175	»	»
Az »	0,0144	»	»
Soit Az pour 100.........	6,13	»	6,17

Éthyléthényltricarbonate d'éthyle $C^2H^5.C\begin{cases} CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$, avec $CH^2.CO^2C^2H^5$ lié à C.

Ce corps a été déjà obtenu par MM. Bischof et Kuhlberg [1] en traitant l'éther éthylmalonique sodé par l'éther chloracétique, ou bien l'éther éthényltricarbonique sodé par de l'iodure d'éthyle. Ces auteurs lui ont assigné 281°,8 comme point d'ébullition (corr.) à la pression ordinaire.

Pour obtenir ce même composé en partant de l'éther éthylcyanosuccinique, j'ai saponifié la fraction nitrile de ce dernier au moyen de l'acide chlorhydrique gazeux. A 10^{gr} d'éther éthylcyanosuccinique, j'ai ajouté 50^{gr} d'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique. Le mélange a été abandonné pendant un mois et demi environ. Au bout de ce temps il s'est formé des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. L'alcool et l'acide chlorhydrique en excès ont été chassés au bain-marie. Le résidu, traité par l'eau, a abandonné une huile légèrement colorée, qui a été reprise par l'éther. La liqueur, lavée avec une solution de carbonate de soude, puis desséchée sur du chlorure de calcium, a été distillée dans le vide relatif, après évaporation de l'éther. A 187° (corr.), sous une pression de $0^{m},05$, il passe, même jusqu'à près de 200°, un liquide huileux et incolore. On a obtenu 4^{gr} environ de ce produit, qui

(1) *Berichte Deutsch. chem.*, t. XXIII, p. 634.

est privé d'azote; il constitue l'éthyléthényltricarbonate d'éthyle, qui prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^2H^5.C\left\langle\begin{matrix}CAz\\CO^2C^2H^5\end{matrix}\right. + C^2H^5OH + HCl + H^2O$$
$$|$$
$$CH^2.CO^2C^2H^5$$

$$= AzH^4Cl + C^2H^5.C\left\langle\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{matrix}\right. .$$
$$|$$
$$CH^2CO^2.C^2H^5$$

En effet, l'analyse a donné les nombres suivants :

		Calculé pour $C^{13}H^{22}O^6$.
Poids de la substance...........	0,2010	»
Trouvé : CO^2..................	0,4207	»
» H^2O..................	0,1566	»
Soit C pour 100................	57,08	56,93
Soit H pour 100................	8,60	8,03

Propylcyanosuccinate d'éthyle $C^3H^7.C\left\langle\begin{matrix}CAz\\CO^2C^2H^5\end{matrix}\right.$.
$$|$$
$$CH^2.CO^2C^2H^5$$

A 20gr d'éther cyanosuccinique sodé, on ajoute 15gr à 16gr d'iodure de propyle normal (rectifié à 99°-102°). Le mélange a été chauffé au bain-marie pendant seize ou vingt heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. La liqueur, devenue neutre au tournesol, a été évaporée au bain-marie, traitée par l'eau, puis par l'éther qui a été déshydraté sur du chlorure de calcium. La solution, privée d'éther par évaporation, a été distillée dans le vide relatif. Sous une pression de 0m,045 jusqu'à 175° environ, il passe des vapeurs rougeâtres provenant de l'iodure de propyle en excès. A 205°,8 (corr.), il distille un liquide huileux, très épais, de couleur légèrement ambrée. Il reste un résidu noirâtre dans le rectificateur.

Cette huile est le propylcyanosuccinate d'éthyle, qui se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\begin{matrix} CNa\langle^{CAz}_{CO^2C^2H^5} \\ | \\ CH_2.CO^2C^2H^5 \end{matrix} + C^3H^7I = \begin{matrix} C^3H^7.C\langle^{CAz}_{CO^2C^2H^5} \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{matrix} + NaI.$$

L'analyse de ce composé fournit les chiffres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé pour $C^{12}H^{19}AzO^4$
Poids de la substance.....	0,1592	0,2825	»
Trouvé : CO^2............	0,3470	0,6169	»
» H^2O............	0,1213	0,2120	»
Soit C pour 100..........	59,44	59,55	59,75
Soit H pour 100..........	8,46	8,34	7,89

Dosage de l'azote.

Poids de la substance.....	0,1778	»	»
AzH^3 trouvée............	0,01214	»	»
Az »	0,01	»	»
Soit Az pour 100..........	5,62	»	5,81

L'éther propylcyanosuccinique est le mononitrile correspondant à l'éther propyléthényltricarbonique déjà découvert par M. Waltz [1], $\begin{matrix} C^3H^7.C\langle^{CO^2C^2H^5}_{CO^2C^2H^5} \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{matrix}$; il l'a préparé en traitant l'éther éthényltricarbonique sodé par de l'iodure de propyle. D'après cet auteur, ce produit bout en se décomposant un peu à 280°. Sa densité est de 1,052.

J'ai aussi préparé le *propyléthényltricarbonate d'é-*

---

[1] *Liebig's Annalen*, t. CCXIV, p. 58.

thyle $C^3H^7.C\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{cases}$ (avec $CH^2.CO^2C^2H^5$ sur le C) par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le propylcyanosuccinate d'éthyle, comme l'indique d'ailleurs l'équation suivante :

$$C^3H^7.C\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases} \text{(} CH^2.CO^2C^2H^5 \text{)} + C^2H^5OH + HCl + H^2O$$

$$= AzH^4Cl + C^3H^7.C\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{cases} \text{(} CH^2.CO^2C^2H^5 \text{)}.$$

Pour que la réaction ait lieu, il faut avoir soin d'opérer en tubes scellés à 100°. La tension développée dans les tubes est considérable. En chauffant, dans ces conditions, un mélange de 20gr de propylcyanosuccinate d'éthyle avec 100gr d'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique, on a obtenu, au bout d'une dizaine d'heures, un précipité de chlorhydrate d'ammoniaque. Le mélange retiré des tubes et traité comme je l'ai indiqué à propos de l'éthyléthényltricarbonate d'éthyle a fourni à la distillation, à une température de 208° environ, sous une pression de 6mm, un liquide de couleur ambrée, légèrement fluorescent, qui, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Théorie pour $C^{14}H^{24}O^6$.
Poids de la substance.........	0,2839	»
Trouvé : CO^2................	0,6052	»
Trouvé : H^2O................	0,2044	»
Soit C pour 100..............	58,13	58,33
Soit H pour 100..............	8,00	8,33

Cette méthode ne m'a donné qu'un très faible rende-

ment. L'éther ainsi obtenu est de consistance huileuse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Allylcyanosuccinate d'éthyle : $C^3H^5.C\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}$; $CH^2.CO^2C^2H^5$.

A 20^{gr} d'éther cyanosuccinique sodé, on ajoute 16^{gr} d'iodure d'allyle (point d'ébullition à 101°), et l'on chauffe le mélange au bain-marie, pendant trente heures environ, dans un ballon pourvu d'un réfrigérant ascendant. On a opéré comme précédemment et obtenu une solution éthérée qui a été desséchée sur du chlorure de calcium, puis distillée dans le vide relatif. Sous une pression de $0^m,035$, à 207°-210° (température corrigée), il distille une huile incolore. Le rendement a été de 15^{gr} environ.

Cette huile constitue l'allylcyanosuccinate d'éthyle, dont la formation est indiquée par l'équation suivante :

$$\underset{CH^2.CO^2C^2H^5}{CNa\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}} + C^3H^5I = \underset{CH^2.CO^2C^2H^5}{C^3H^5.C\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}} + NaI.$$

Les résultats fournis par l'analyse de ce composé sont les suivants :

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^{11}H^{17}AzO^4$.
Poids de la substance..	0,5089	0,7063	0,5303	»
Trouvé : CO^2.........	1,1239	1,5481	1,1591	»
Trouvé : H^2O.........	0,3611	0,4686	0,3592	»
Soit C pour 100.......	60,23	59,77	59,61	60,25
Soit H pour 100.......	7,88	7,37	7,52	7,11

Dosage de l'azote.

		Calculé pour $C^{11}H^{17}AzO^4$.
Poids de la substance.........	0,2159	»
AzH^3 trouvée................	0,01603	»
Soit Az pour 100.............	6,11	5,86

Cet éther est le mononitrile de l'éther allyléthényltricar-

bonique $C^3H^5.C\begin{array}{l} \diagup CO^2C^2H^5 \\ \diagdown CO^2C^2H^5 \end{array}$, obtenu par M. Hjelt (1)
$$\begin{array}{l} | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array}$$
en traitant l'éther éthényltricarbonique sodé par de l'iodure d'allyle.

Nous venons de voir que l'hydrogène du groupe $CH\equiv$ du cyanosuccinate d'éthyle peut être remplacé par les radicaux des iodures alcooliques de la série grasse. On peut également lui substituer les radicaux des chlorures alcooliques de la série aromatique. C'est ainsi que j'ai préparé le benzylcyanosuccinate d'éthyle.

Benzylcyanosuccinate d'éthyle : $C^6H^5.CH^2C\begin{array}{l} \diagup CAz \\ \diagdown CO^2C^2H^5 \end{array}$.
$$\begin{array}{l} | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array}$$

11gr,40 de chlorure de benzyle rectifié (point d'ébullition, 183°) ont été mélangés à 20gr de cyanosuccinate d'éthyle sodé, et le tout a été chauffé au bain-marie et au réfrigérant ascendant, jusqu'à ce que le mélange, préalablement alcalin, fût devenu neutre au tournesol. On a ensuite évaporé pour chasser l'alcool. On a ajouté de l'eau qui a précipité un liquide huileux, qui a été repris par de l'éther. Cette dernière solution, desséchée sur du chlorure de calcium, a été ensuite privée d'éther et distillée sous pression réduite. A 0m,02, à la température de 220°-228°, il passe une huile très épaisse, un peu jaunâtre. Elle constitue le benzylcyanosuccinate d'éthyle, qui se forme en vertu de l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} CNa\begin{array}{l} \diagup CAz \\ \diagdown CO^2C^2H^5 \end{array} + C^6H^5.CH^2Cl \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array}$$
$$= C^6H^5.CH^2.C\begin{array}{l} \diagup CAz \\ \diagdown CO^2CH^2H^5 \end{array} + NaCl.$$
$$\begin{array}{l} | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array}$$

---

(1) *Bericht. Deutsch. chem. Ges.*, t. XVI, p. 333.

L'analyse a donné les chiffres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé pour $C^{16}H^{19}AzO^4$.
Poids de la substance.....	0,2264	0,3202	»
Trouvé : CO^2............	0,5520	0,7780	»
» H^2O............	0,1445	0,2051	»
Soit C pour 100..........	66,49	66,26	66,43
» H pour 100..........	7,09	7,12	6,57

Dosage de l'azote.

	I.	II.	III.	Calcule pour $C^{16}H^{19}AzO^4$
Poids de la substance...	0,1955	0,1417	0,2333	»
AzH^3 trouvée..........	0,01214	0,00874	0,0147	»
Az »	0,01	0,0072	0,01212	»
Soit Az pour 100.......	5,11	5,08	5,19	4,84

Pour 20gr de cyanosuccinate d'éthyle employé, on a obtenu 18gr environ de benzylcyanosuccinate d'éthyle. Cet éther n'a pas cristallisé, bien qu'ayant été soumis à différentes reprises à des températures variant de — 15° à — 20°. C'est le mononitrile du benzyléthényltricarbonate d'éthyle

$$C^7H^7.C\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{cases}\quad \text{(C lié à } CH^2.CO^2C^2H^5\text{)}$$

, obtenu par MM. Bischoff et Mintz [1] en traitant l'éthényltricarbonate d'éthyle sodé par le chlorure de benzyle.

Je ne suis pas arrivé à préparer le benzoylcyanosuccinate d'*éthyle*

$$C^6H^5.CO.C\begin{cases}CAz\\CO^2C^2H^5\end{cases}\quad \text{(C lié à } CH^2.CO^2C^2H^5\text{)}$$

en faisant agir par la méthode générale le chlorure de benzoyle $C^6H^5,COCl$ sur le cyanosuccinate d'éthyle sodé : cela tient probable-

[1] *Berichte Deutsch chem. Ges.*, t. XXIII, p. 653.

ment à ce que les chlorures d'acide organique changent facilement leur Cl en OH par l'action seule de l'eau froide. Dans notre cas particulier, on peut avoir, dans le mélange final, de l'acide benzoïque et du benzoate de soude.

CHAPITRE III.

CYANOSUCCINATE DE MÉTHYLE. CYANOTRICARBALLYLATE DE MÉTHYLE.

Il résulte des recherches entreprises par M. Haller (communication particulière), que l'hydrogène du groupe CH^2 des éthers méthyliques des acides malonique, cyanacétique, acéto-acétique, benzoylacétique, possède un caractère plus acide que celui des éthers éthyliques correspondants. J'ai vérifié le fait avec le cyanacétate de méthyle et l'éther cyanosuccinique qui en dérive. Ces composés se prêtent beaucoup mieux aux substitutions que leur homologue supérieur.

Cyanosuccinate de méthyle :

$$\begin{array}{l} CH\begin{cases} C\,Az \\ CO^2CH^3 \end{cases} \\ | \\ CH^2.CO^2CH^3 \end{array}.$$

A $16^{gr},36$ de cyanacétate de méthyle rectifié dissous dans 20^{gr} d'alcool méthylique, on ajoute $3^{gr},80$ de sodium en solution dans 100^{gr} du même alcool. Le cyanacétate de méthyle sodé ainsi produit est chauffé au bain-marie vers 70°-75° et au réfrigérant ascendant avec $17^{gr},80$ de monochloracétate de méthyle rectifié à 130°. On a chauffé tant que le mélange est demeuré alcalin, soit pendant cinq à six heures. On laisse refroidir : on ajoute de l'eau qui précipite une huile rougeâtre qu'on reprend par de l'éther. Ce dernier, déshydraté sur du chlorure de calcium, a été distillé au bain-marie d'abord, et le reste de la solution l'a été dans le vide relatif. Sous une pression de $0^m,045$, il passe à 196°-204° (corr.) un liquide huileux, incolore,

homogène. A partir de cette température, le liquide qui distille encore jaunit un peu, et, à 215°-220° principalement, il devient très épais : il arrive même souvent qu'il se concrète dans le tube abducteur et dans le récipient.

La partie qui distille de 196° à 204° a été soigneusement rectifiée et analysée : elle constitue le cyanosuccinate de méthyle, qui se forme en vertu de l'équation suivante :

$$CH\,Na\begin{cases}C\,Az\\CO^2CH^3\end{cases} + CH^2Cl.CO^2CH^3 = Na\,Cl + \begin{matrix}CH\begin{cases}C\,Az\\CO^2CH^3\end{cases}\\ |\\ CH^2.CO^2CH^3\end{matrix}.$$

Voici les résultats de l'analyse :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé pour $C^7H^9AzO^4$.
Poids de la substance.....	0,5395	0,3219	»
Trouvé : CO^2............	0,9644	0,5826	»
» H^2O............	0,2734	0,1752	»
Soit C pour 100..........	48,75	49,36	49,12
» H pour 100..........	5,63	6,05	5,26

Dosage de l'azote.

Poids de la substance.....	0,5688	0,5958	»
AzH^3 trouvée............	0,0570	0,0596	»
Az »	0,0469	0,0490	»
Soit Az pour 100.........	8,25	8,22	8,19

Le cyanosuccinate de méthyle est un liquide huileux, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool méthylique, éthylique et les alcalis. Sa densité est de 1,2136 à 18°.

Cyanotricarballylate de méthyle $\begin{matrix}CH^2.CO^2CH^3\\ |\\ C\begin{cases}C\,Az\\CO^2CH^3\end{cases}\\ |\\ CH^2.CO^2CH^3\end{matrix}.$

Le produit qui, dans la préparation précédente, distille surtout à 215°-220° sous une pression de 0m,045, cristallise

très facilement. On le débarrasse du composé huileux qui le souille en l'étalant sur des plaques de porcelaine dégourdie et en dissolvant ensuite dans l'alcool méthylique, d'où il se dépose en magnifiques cristaux. Soumis à l'analyse, ils ont donné les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^{10}H^{13}AzO^{6}$.
Poids de la substance..	0,3005	0,2784	0,2832	»
Trouvé : CO^2.........	0,5454	0,5025	0,5125	»
» H^2O.........	0,1604	0,1467	0,1407	»
Soit C pour 100.......	49,49	49,23	49,35	49,38
» H pour 100.......	5,93	5,85	5,51	5,35

Dosage de l'azote.

Poids de la substance..	0,2775	0,2521	0,2692	»
AzH^3 trouvée.........	0,0187	0,0179	0,0187	»
Az »	0,0154	0,0147	0,0154	»
Soit Az pour 100......	5,55	5,83	5,73	5,76

Cette formule répond bien à celle d'un cyanotricarballylate de méthyle, qui s'est formé en vertu d'une réaction analogue à celle qui donne naissance au cyanotricarballylate d'éthyle ; le cyanosuccinate de méthyle produit par l'action du monochloracétate de méthyle sur le cyanacétate de méthyle sodé donne, avec l'éther sodé restant, du cyanosuccinate de méthyle sodé. A son tour, l'éther monochloracétique en excès forme, avec ce dernier, du cyanotricarballylate de méthyle.

Ces réactions successives peuvent d'ailleurs s'expliquer de la même façon que celles relatives au cyanosuccinate et au cyanosuccicarballylate d'éthyle (Chapitre I).

Pour montrer d'ailleurs que les résultats sont bien d'accord avec la théorie, j'ai fait la synthèse du cyanotricarballylate de méthyle, en traitant directement le cyanosuccinate de méthyle obtenu dans une préparation antérieure par de l'alcoolate de soude d'abord, puis par du monochloracétate de méthyle.

En effet à 10^{gr} de cyanosuccinate de méthyle (196°-204°) dissous dans 50^{gr} d'alcool méthylique, on a ajoué $1^{gr},19$ de sodium en solution dans 20^{gr} du même alcool. Le mélange, additionné de $5^{gr},58$ de monochloracétate de méthyle, a été chauffé au bain-marie, à 70° environ, pendant cinq à six heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Le liquide, devenu neutre au tournesol, est additionné d'eau en excès qui précipite une huile rougeâtre qu'on a reprise par de l'éther.

La solution éthérée, desséchée sur du chlorure de calcium, a été évaporée, puis distillée dans le vide relatif. Sous une pression de $0^{m},035$ à 212° surtout, il passe un produit huileux, qui ne tarde pas à cristalliser. Les cristaux, purifiés et soumis à l'analyse, ont donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé pour $C^{10}H^{12}AzO^{6}$.
Poids de la substance..	0,2807	0,2312	»
Trouvé : CO^2.........	0,5070	0,4173	»
» H^2O........	0,1485	0,1155	»
Soit C pour 100.......	49,25	49,22	43,38
» H pour 100.......	5,88	5,55	5,35

Dosage de l'azote.

Poids de la substance..	0,2703	»	»
AzH^3 trouvée.........	0,0179	»	»
Az »	0,0147	»	»
Soit Az pour 100......	5,44	»	5,76

Le cyanotricarballylate de méthyle, obtenu par réaction secondaire dans la préparation du cyanosuccinate de méthyle, de même que celui obtenu par synthèse directe, fond à 46°,5; ils se présentent l'un et l'autre en fort beaux cristaux prismatiques, solubles dans les alcools méthylique et éthylique, l'éther, et insolubles dans l'eau et les alcalis. Leur densité est de 1,3475 à + 17°C. Dans le cas seule-

ment où ils ne sont pas très nets, bien lavés, et lorsqu'ils contiennent un peu de l'huile avec laquelle ils sont mélangés dans une première distillation, ils se colorent, à la longue, en rose à la lumière. Dans ces conditions l'agitation préalable de leur solution alcoolique avec du charbon animal lavé, ne paraît pas avoir une bien grande influence sur la décoloration de cette solution rougeâtre. Les cristaux provenant de cette liqueur, ne s'obtiennent incolores que par une série de cristallisations.

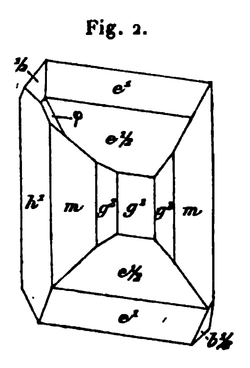
Leurs solutions alcooliques ne colorent pas les persels de fer. Les cristaux ontdes faces plus nettes que celles de l'homologue supérieur.

Voici leurs mesures effectuées par M. Goguel.

Propriétés cristallographiques.

Ce corps se présente en cristaux monocliniques assez volumineux. Ils peuvent atteindre un centimètre. Les fi-

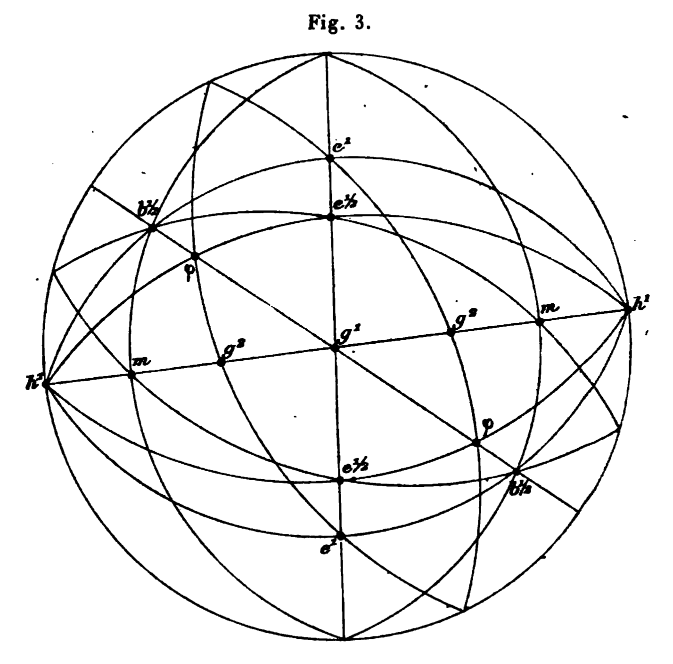
Fig. 2.



gures ci-contre donnent une idée de leurs formes. Dans les gros cristaux (*fig.* 2), ce sont les faces $e^{\frac{1}{2}}$ et quelquefois h^1 qui dominent; dans les petits cristaux h^1 est plus rare, et les faces de la zone $g^1 b^{\frac{1}{2}}$ relativement plus importantes (*fig.* 2). La projection stéréographique ci-contre (*fig.* 3) représente toutes les faces observées avec quelque certitude.

La notation adoptée est celle qui donne pour toutes les faces les symboles les plus simples.

Fig. 3.



Les faces sont, en général, brillantes dans les petits cristaux et donnent d'assez bonnes mesures, dont voici le Tableau :

			Angles des normales mesurés.	Angles des normales calculés.
$g^1 g^2$	(010)	(130)	42°,21'	42°,26
$g^1 m$........	(010)	(110)	69,58*	»
$g^2 m$........	(130)	(110)	27,38	27,32
mm sur h^1..	(110)	$(1\bar{1}0)$	40, 8	40, 8
$e^{\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{2}}$........	(021)	(021)	84,26	»
$g^1 e^{\frac{1}{2}}$........	(010)	(021)	47,57*	»
$e^1 e^{\frac{1}{2}}$........	(011)	(021)	17,35	17,46
$e^1 e^1$ sur p...	(011)	$(0\bar{1}1)$	48,14	»

			Angles des normales mesurés.	calculés.
$me^{\frac{1}{2}}$ sur d...	(110)	(021)	72,27*	»
$b^{\frac{1}{2}}e^{\frac{1}{2}}$........	($\bar{1}$11)	(021)	52,40	»
$b^{\frac{1}{2}}m$........	($\bar{1}$11)	($\bar{1}$10)	39,13	»
$b^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$........	($\bar{1}$11)	($\bar{1}\bar{1}$1)	33,28	»
$g^1b^{\frac{1}{2}}$........	($\bar{1}$11)	(010)	73,14	»
$m\varphi$..........	($\bar{1}$10)	($\bar{1}$21)	38, 4	»
$e^1\varphi$.........	(011)	($\bar{1}$21)	48,39	»
$h^1\varphi$.........	($\bar{1}$00)	($\bar{1}$21)	49,13	»
$e^{\frac{1}{2}}\varphi$.........	(021)	(121)	34,40	»

Ce qui conduit à

$$a : b : c :: 0,4534 : 1 : 0,3665$$
$$xz = ph^1 = 84^\circ 5' 30''.$$

Ces cristaux présentent un clivage très imparfait suivant h^1. A cause de leur fragilité, il est très difficile de les tailler pour observer leurs propriétés optiques. Toutefois, on peut constater deux axes optiques très écartés situés dans g^1, l'un d'eux presque normal à h^1.

Méthylcyanosuccinate de méthyle $CH^3.C\langle{}^{CAz}_{CO^2CH^3}$; $|$ $CH^2.CO^2CH^3$.

De même que dans le cyanosuccinate d'éthyle, l'hydrogène restant du méthane peut être remplacé par des radicaux d'iodures alcooliques ; de même on retrouve cette propriété dans le cyanosuccinate de méthyle. Je me suis borné à obtenir le méthylcyanosuccinate de méthyle.

La méthode employée a été celle décrite plus haut et qui m'a servi à obtenir les éthers substitués de la série éthylique.

A 20^{gr} de cyanosuccinate de méthyle dissous dans 60^{gr} d'alcool méthylique, on ajoute une solution de $2^{gr},38$ de sodium dans 40^{gr} du même alcool. Au mélange on a ajouté 17,60 d'iodure de méthyle rectifié. Pendant cinq heures on a chauffé au réfrigérant ascendant à une température de 70°-75°. A une température plus élevée, il se fait des soubresauts dans le ballon. On distille d'abord l'alcool méthylique. Le résidu est additionné d'eau qui précipite une huile épaisse, rougeâtre, qui a été dissoute dans l'éther. Ce dernier, desséché sur du chlorure de calcium, est évaporé, puis distillé dans le vide relatif. Sous une pression de $0^{m},06$ vers 195°, on a recueilli un liquide huileux, incolore et homogène, qui, rectifié et soumis à l'analyse, a donné les chiffres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

			Théorie pour $C^8H^{11}AzO^4$.
Poids de la substance..	0,4599	»	»
Trouvé : H^2O........	0,2628	»	»
» CO^2.........	0,8767	»	»
Soit H pour 100.......	6,35	»	5,95
» C »	51,98	»	51,89

Dosage de l'azote.

	I.	II.	
Poids de la substance..	0,6735	0,3668	»
AzH^3 trouvée.........	0,0612	0,034	»
Az »	0,0504	0,028	»
Soit pour 100.........	7,48	7,63	7,56

Ces chiffres correspondent à la formule du méthylcyanosuccinate de méthyle qui se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\begin{matrix} CNa\left\langle\begin{matrix} CAz \\ CO^2CH^3 \end{matrix}\right. \\ | \\ CH^2.CO^2CH^3 \end{matrix} + CH^3I = \begin{matrix} CH^3.C\left\langle\begin{matrix} CAz \\ CO^2CH^3 \end{matrix}\right. \\ | \\ CH^2.CO^2CH^3 \end{matrix} + NaI.$$

J'ai obtenu incidemment plus haut un composé identique en cherchant à obtenir le méthylcyanosuccinate d'éthyle par l'iodure de méthyle sur le cyanosuccinate d'éthyle sodé. Mais, comme j'avais opéré au sein de l'alcool méthylique, le produit formé a été le méthylcyanosuccinate de méthyle.

Dans le cours de ces recherches, ce n'est pas le seul exemple que j'aie remarqué de ces substitutions de radicaux alcooliques. Je vais en montrer d'autres fort intéressantes et qui viennent confirmer à ce sujet les remarques des auteurs que j'ai cités plus haut à propos de la préparation du méthylcyanosuccinate d'éthyle.

Éther méthyléthényltricarbonique, $CH^3.C \begin{cases} CO^2CH^3 \\ CO^2CH^3 \end{cases}$, $\vert$ $CH^2.CO^2CH^3$.

J'ai saponifié la fonction nitrile du méthylcyanosuccinate de méthyle obtenu précédemment, au moyen de l'acide chlorhydrique gazeux.

A 10^{gr} de composé, j'ai ajouté 50^{gr} d'alcool méthylique saturé d'acide chlorhydrique. Comme, après quinze jours de repos, il ne s'était pas encore formé de cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque, on a chauffé le mélange en tubes scellés vers 70°-80°. Au bout d'une heure, il y avait dans les tubes un abondant dépôt de cristaux. L'alcool et l'acide chlorhydrique en excès ont été chassés au bain-marie. Le résidu, additionné d'eau, a abandonné un liquide huileux jaunâtre, qui a été dissous dans l'éther. Ce dernier, lavé avec une solution de carbonate de soude, puis déshydraté sur du chlorure de calcium, a été évaporé, puis distillé dans le vide relatif. Sous une pression de $0^m,05$, à 217° environ, il passe un liquide huileux, incolore, privé d'azote, qui constitue le méthyléthyléthényltricarbonate de méthyle. La formation de ce corps est expliquée par l'é-

quation suivante

$$CH^3.C\begin{cases}CAz\\CO^2CH^3\end{cases} + CH^3OH + HCl + H^2O$$
$$|$$
$$CH^2.CO^2CH^3$$

$$= AzH^4Cl + CH^3.C\begin{cases}CO^2CH^3\\CO^2CH^3\end{cases}$$
$$|$$
$$CH^2.CO^2CH^3.$$

En effet l'analyse a donné les nombres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Théorie pour $C^9H^{14}O^6$.
Poids de la substance.	0,2692	»
Trouvé : CO^2........	0,4890	»
» H^2O........	0,1654	»
Soit C p. 100.........	49,54	49,54
» H p. 100.........	6,83	6,42

J'ai cherché à préparer le *cyanosuccinate de méthyl-éthyle*, $CH\begin{cases}CAz\\CO^2CH^3\end{cases}$, $|$ $CH^2CO^2C^2H^5$, en suivant la méthode générale. Je n'ai pas obtenu ce composé; à sa place, il s'est formé du cyanosuccinate de méthyle ou du cyanosuccinate d'éthyle, et par réaction secondaire, du cyanotricarballylate de méthyle ou du cyanotricarballylate d'éthyle, suivant qu'on opérait au sein de l'alcool méthylique ou de l'alcool éthylique.

I. — Action du monochloracétate d'éthyle sur le cyanacétate de méthyle sodé en présence de l'alcool méthylique.

Cyanosuccinate de méthyle.

Dans ces conditions, il semblerait que l'on dût obtenir l'éther $CH\begin{cases}CAz\\CO^2CH^3\end{cases}$, $|$ $CH^3CO^2C^2H^5$, ainsi que le montre l'équation sui-

vante

$$CHNa\left\langle\begin{matrix}CAz\\CO^2CH^3\end{matrix}\right. + CH^2Cl.CO^2C^2H^5 = NaCl + \underset{CH^2.CO^2C^2H^5}{CH}\left\langle\begin{matrix}CAz\\CO^2CH^3\end{matrix}\right. .$$

A $3^{gr},80$ de sodium dissous dans 100^{gr} d'alcool méthylique, on a ajouté $16^{gr},36$ de cyanacétate de méthyle, puis $20^{gr},85$ de monochloracétate d'éthyle. On a opéré comme précédemment. Sous une pression de $0^m,03$, on a recueilli le produit huileux qui distille à 190° environ. Ce produit, rectifié et analysé, a donné les nombres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé pour $C^9H^{11}AzO^4$.
Poids de la substance..	0,3874	0,3611	»
Trouvé : CO^2.........	0,6944	0,6502	»
» H^2O.........	0,2043	0,1965	»
Soit C p. 100.........	48,88	49,10	49,12
» H p. 100.........	5,86	6,05	5,26

Dosage de l'azote.

Poids de la substance..	0,5255	»	»
AzH^3 trouvée.........	0,0493	»	»
Az »	0,0406	»	»
Soit Az p. 100........	7,73	»	8,19

Ces chiffres correspondent à la formule du cyanosuccinate de méthyle. De plus, les cristaux obtenus par cristallisation du liquide qui a distillé au delà de 200° sont des cristaux de cyanotricarballylate de méthyle. Ils fondent à la température de 46°, 5.

Par conséquent, en faisant agir le monochloracétate d'éthyle sur le cyanacétate de méthyle sodé, en présence de l'alcool méthylique, on obtient du cyanacétate de méthyle et du cyanotricarballylate de méthyle.

II. — Action du monochloracétate de méthyle sur le cyanacétate d'éthyle sodé en présence de l'alcool éthylique.

Cyanosuccinate d'éthyle.

Théoriquement, on devrait obtenir le composé

$$\begin{array}{l} CH\left\langle\begin{array}{l} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{array}\right. , \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array}$$

ce qu'exprime l'équation ci-dessous :

$$CHNa\left\langle\begin{array}{l} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{array}\right. + CH^2Cl.CO^2CH^3 = NaCl + \begin{array}{l} CH\left\langle\begin{array}{l} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{array}\right. \\ | \\ CH^2.CO^2CH^3. \end{array}$$

En opérant sur les quantités théoriques indiquées dans cette équation, le sodium ayant été dissous dans de l'alcool absolu et avec les précautions ordinaires, on obtient d'abord, vers 160° principalement, sous une pression de $0^m,025$, un produit huileux, incolore, et au delà de 200°, un liquide très épais qui cristallise facilement. Le produit qui distille vers 160° est du cyanosuccinate d'éthyle, car il donne à l'analyse les chiffres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Calculé pour $C^9H^{13}AzO^4$.
Poids de la substance......	0,3378	»
Trouvé : CO^2.............	0,6745	»
» H^2O.............	0,2074	»
Soit C pour 100...........	54,45	54,27
» H »	6,82	6,53

Dosage de l'azote.

Poids de la substance......	0,4363	»
AzH^3 trouvée.............	0,0366	»
Az »	0,0301	»
Soit Az pour 100..........	6,90	7,03

Quant aux cristaux provenant du liquide qui distille au delà de 200°, ils fondent à 40°-45°,5 : ce sont des cristaux de cyanotricarballylate d'éthyle.

Donc, dans cette préparation, le remplacement de l'H de CH par le groupement négatif $CH^2.CO^2CH^3$, substitution prévue par la théorie, ne s'est pas produit parce que l'on a opéré au sein de l'alcool éthylique. C'est là un exemple de remplacement du radical méthyle par le radical éthyle.

III. — Action du monochloracétate d'éthyle sur le cyanacétate de méthyle sodé au sein de l'acide éthylique.

Cyanosuccinate d'éthyle.

L'équation ci-dessous montre que l'on devrait obtenir le composé $\underset{CH^2.CO^2C^2H^5}{\underset{|}{CH}}\begin{cases} CAz \\ CO^2CH^3 \end{cases}$; en effet :

$$CHNa\begin{cases} CAz \\ CO^2CH^3 \end{cases} + CH^2Cl.CO^2C^2H^5 = NaCl + \underset{CH^2.CO^2C^2H^5}{\underset{|}{CH}}\begin{cases} CAz \\ CO^2CH^3 \end{cases}.$$

10gr,15 de sodium ont été dissous dans 250gr d'alcool absolu, et à la solution on a ajouté 43gr,60 de cyanacétate de méthyle. Le mélange a été additionné de 54gr de monochloracétate d'éthyle. Le tout a été chauffé au bain-marie et au réfrigérant ascendant pendant quatre heures. Le produit, traité alors comme précédemment, a fourni à la distillation, sous pression réduite à 0m,015, à la température de 160°-170°, un liquide huileux qui, rectifié et soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Calculé pour $C^8H^{12}AzO^4$.
Poids de la substance......	0,3320	»
Trouvé : CO^2.............	0,6582	»
» H^2O.............	0,2039	»
Soit C pour 100...........	54,06	54,27
» H »	6,82	6,53

Dosage de l'azote.

Poids de la substance......	0,3473	»
AzH^3 trouvée.............	0,0281	»
Az »	0,0231	»
Soit Az pour 100..........	6,65	7,03

Ces chiffres correspondent à la formule du cyanosuccinate d'éthyle. Au delà de 160°-170°, dans cette même préparation, le liquide continue à distiller, mais surtout après 210°, en fournissant une huile qui s'est concrétée dans le récipient. Les cristaux, purifiés par une nouvelle cristallisation, fondent à 40° comme ceux du cyanocarballylate d'éthyle. La seule remarque que l'on puisse faire au sujet de ces cristaux, c'est qu'en cristallisant ils n'affectent pas autant que les premiers la forme de macles, mais bien celle de prismes allongés et isolés; ils sont, par suite, plus faciles à mesurer.

C'est là un nouvel exemple de substitution du radical éthyle au radical méthyle.

Il est donc intéressant d'observer, à propos de ces dernières synthèses et de la préparation du méthylcyanosuccinate d'éthyle, que, suivant que l'on opère au sein de l'alcool méthylique ou au sein de l'alcool éthylique, on obtient des dérivés méthylés ou éthylés.

CHAPITRE IV.

ACTION DE L'ÉTHER MONOBROMOPROPIONIQUE-α SUR LE CYANACÉTATE ET LE CYANOSUCCINATE D'ÉTHYLE SODÉS.

La facilité avec laquelle le cyanacétate d'éthyle ou le cyanosuccinate d'éthyle se prêtent aux synthèses m'a engagé à généraliser les résultats obtenus et à essayer de substituer à l'H du groupe CH de ces deux composés de nouveaux radicaux.

J'aurais pu tout aussi bien opérer avec les cyanacétates et cyanosuccinates de méthyle : on peut aisément prévoir la quantité de corps nouveaux qu'il est ainsi facile de préparer. Je me suis contenté, pour le moment, d'opérer quelques substitutions dans la série éthylique.

I. — Action de l'éther monobromopropionique-α sur le cyanacétate d'éthyle sodé.

Ether propénylcyanodicarbonique ou β-méthylcyanosuccinique

$$\begin{array}{l} CH\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} \\ | \\ CH^3.CH.CO^2C^2H^5 \end{array}.$$

20^{gr} de cyanacétate d'éthyle sodé obtenus en dissolvant $3^{gr},40$ de sodium dans 100^{gr} d'alcool absolu, et en ajoutant à ce mélange $16^{gr},74$ de cyanacétate d'éthyle, sont additionnés de $26^{gr},80$ d'éther α-monobromopropionique (rectifié à 129°-132° sous une pression de $0^m,16$). Il se produit presque aussitôt un précipité blanc abondant en même temps qu'un léger échauffement du liquide. Le mélange alcalin est chauffé au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant pendant neuf heures. On pourrait tout aussi bien, comme je l'ai essayé, chauffer à 100° en tube scellé, ou au bain de sable. Mais si, dans ces dernières conditions, on abrège la durée de l'opération, on n'augmente pas le rendement d'une façon sensible. On

filtre pour séparer le bromure de sodium; l'alcool est distillé; le produit restant est additionné d'eau qui précipite une huile rougeâtre qui est reprise par l'éther. Ce dernier, mis à dessécher sur du chlorure de calcium, est alors distillé dans le vide relatif.

Sous une pression de $0^m,025$ à 164°, il commence à distiller un liquide jusqu'à 174°, puis à 185° jusqu'à 215°, il passe un liquide huileux, très épais.

Le liquide qui distille de 164° à 174° a été rectifié. On a recueilli la portion qui passe à 167°-168°, où il y a un point fixe et on l'a analysée. J'ai trouvé des chiffres qui conduisent à la formule de l'éther propénylcyanodicarbonique, formé en vertu de la réaction suivante :

$$CHNa\langle{}^{CAz}_{CO^2C^2H^5} + CH^3.CHBr.CO^2C^2H^5$$

$$= \begin{matrix} CH\langle{}^{CAz}_{CO^2C^2H^5} \\ | \\ CH^3.CH.CO^2C^2H^5 \end{matrix} + NaBr.$$

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^{10}H^{15}AzO^4$.
Poids de la substance.	0,3674	0,3282	0,3365	»
Trouvé : CO^2........	0,7608	0,6768	0,6906	»
» H^2O........	0,2430	0,2164	0,2164	»
Soit C pour 100......	56,48	56,24	55,97	56,34
» H »	7,34	7,33	7,14	7,04

Dosage de l'azote.

Poids de la substance.	0,4476	0,4079	0,6932	»
AzH^3 trouvée........	0,0349	0,0315	0,0552	»
Az »	0,0287	0,0259	0,0455	»
Soit Az pour 100.....	6,41	6,35	6,56	6,57

Quant au liquide qui distille au delà de 185°, il a également été rectifié : il distille surtout à 204°-207°. Par analogie avec ce qui se passe dans la préparation des cya-

nosuccinates d'éthyle et de méthyle, j'ai pensé qu'il pourrait se former ici, par réaction secondaire, du *diméthylcyanotricarballylate d'éthyle symétrique*. Les équations suivantes permettent de se rendre compte de cette formation.

$$(1)\quad \left\{ \begin{array}{l} CHNa\begin{cases} CAz \\ CO^{2}C^{2}H^{5} \end{cases} + CH^{3}.CHBr.CO^{2}C^{2}H^{5} \\ \qquad = NaBr + \begin{array}{l} CH\begin{cases} CAz \\ CO^{2}C^{2}H^{5} \end{cases} \\ | \\ CH^{3}.CH.CO^{2}C^{2}H^{5} \end{array} . \end{array} \right.$$

$$(2)\quad \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} CH\begin{cases} CAz \\ CO^{2}C^{2}H^{5} \end{cases} \\ | \\ CH^{3}.CH.CO^{2}C^{2}H^{5} \end{array} + CHNa\begin{cases} CAz \\ CO^{2}C^{2}H^{5} \end{cases} \\ \qquad = \begin{array}{l} CNa\begin{cases} CAz \\ CO^{2}C^{2}H^{5} \end{cases} \\ | \\ CH^{3}.CH.CO^{2}C^{2}H^{5} \end{array} + CH^{2}\begin{cases} CAz \\ CO^{2}C^{2}H^{5} \end{cases} . \end{array} \right.$$

$$(3)\quad \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{l} CNa\begin{cases} CAz \\ CO^{2}C^{2}H^{5} \end{cases} \\ | \\ CH^{3}.CH.CO^{2}C^{2}H^{5} \end{array} + CH^{3}.CHBr.CO^{2}C^{2}H^{5} \\ \qquad = NaBr + \begin{array}{l} CH^{3}.CH.CO^{2}C^{2}H^{5} \\ | \\ C\begin{cases} CAz \\ CO^{2}C^{2}H^{5} \end{cases} \\ | \\ CH^{3}.CH.CO^{2}C^{2}H^{5} \end{array} . \end{array} \right.$$

L'équation (1) montre la production de l'éther propénylcyanodicarbonique.

L'équation (2) explique que l'éther cyanacétique sodé restant, en réagissant sur le propénylcyanodicarbonate d'éthyle, fournit le même composé sodé.

D'après l'équation (3), l'éther propénylcyanodicarbonique sodé, subissant l'action de α-monobromopropionate d'éthyle, fournit le diméthylcyanotricarballylate d'éthyle symétrique.

Le produit huileux, recueilli à 204°-207° sous une pression de $0^{m},025$, a fourni à l'analyse des chiffres qui

répondent à la composition du diméthylcyanotricarballylate d'éthyle symétrique.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé pour $C^{15}H^{23}AzO^{6}$.
Poids de la substance....	0,4826	0,2990	»
Trouvé : H^2O..........	0,3232	0,2098	»
» CO^2...........	1,0143	0,6242	»
Soit H pour 100........	7,44	7,79	7,35
» C pour 100........	57,32	56,93	57,51

Dosage de l'azote.

Poids de la substance....	0,3356	0,4119	»
AzH^3 trouvée...........	0,0204	0,0247	»
Az »	0,0168	0,0203	»
Soit Az pour 100........	5,01	4,92	4,47

Pour bien montrer la valeur de ces résultats, j'ai réalisé la synthèse du diméthylcyanotricarballylate d'éthyle symétrique en traitant l'éther propénylcyanodicarbonique, obtenu, dans la préparation précédente, par de l'alcoolate de soude d'abord, puis par de l'α-bromopropionate d'éthyle, ce que résume l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} \mathrm{CNa}\left\langle\begin{array}{l}\mathrm{CAz}\\ \mathrm{CO^2C^2H^5}\end{array}\right. + \mathrm{CH^3.CHB.CO^2C^2H^5} \\ \; | \\ \mathrm{CH^3.CH.CO^2C^2H^5} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH^3.CH.CO^2C^2H^5} \\ \quad | \\ = \mathrm{C}\left\langle\begin{array}{l}\mathrm{CAz}\\ \mathrm{CO^2C^2H^5}\end{array}\right. + \mathrm{NaBr}. \\ \quad | \\ \mathrm{CH^3.CH.CO^2C^2H^5} \end{array}$$

A cet effet, 15gr de propénylcyanodicarbonate d'éthyle sodé (obtenu avec 13gr,60 d'éther propénylcyanodicarbonique mélangé avec une solution de 1gr,46 de sodium dans 60gr d'alcool absolu) ont été traités par 11gr,55 d'α-bromopropionate d'éthyle. Le mélange a été chauffé au bain-

marie et au réfrigérant ascendant pendant huit heures. Le liquide, recueilli à 204°-210°, sous une pression de $0^m,025$ et soumis à l'analyse, a donné les chiffres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé pour $C^{11}H^{13}AzO^{6}$.
Poids de la substance....	0,3524	0,4302	»
Trouvé : H^2.............	0,2487	0,2938	»
» CO^2...........	0,7447	0,9082	»
Soit H pour 100.........	7,84	7,59	7,35
» C pour 100.........	57,63	57,58	57,51

Dosage de l'azote.

Poids de la substance....	0,4802	0,3638	»
AzH^3 trouvée...........	0,0247	0,0187	»
Az »	0,0203	0,0154	»
Soit Az pour 100........	4,23	4,23	4,47

J'ai essayé de faire cristalliser le diméthylcyanotricarballylate d'éthyle : je l'ai soumis, à diverses reprises, à des températures variant de — 15° à — 20°. Je l'ai abandonné pendant plusieurs semaines sous la cloche à dessiccation et dans le vide : il m'a été impossible d'obtenir des cristaux. Il constitue un liquide incolore, très épais, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

I. — Action de l'acide chlorhydrique sur l'éther propénylcyanodicarbonique.

Éther propényltricarbonique

$$\begin{array}{l} CH\begin{cases} CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} \\ | \\ CH^3.CH.CO^2C^2H^5 \end{array}$$

J'ai saponifié la fonction nitrile de l'éther propénylcyanodicarbonique, au moyen de l'acide chlorhydrique gazeux. Pour cela, j'ai fait dissoudre 17^{gr} de propénylcyanodicarbonate d'éthyle dans 100^{gr} d'alcool absolu. Dans la solution, j'ai fait passer à refus un courant de gaz acide

chlorhydrique, puis abandonné au repos pendant une dizaine de jours; au bout de ce temps, il s'est déposé d'abondants cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. On a chassé au bain-marie l'alcool et l'acide chlorhydrique. Le résidu, additionné d'eau, a précipité une huile qu'on a reprise avec de l'éther. Ce dernier, lavé avec une solution de carbonate de soude, a été desséché sur du chlorure de calcium, évaporé, puis distillé dans le vide relatif. Sous une pression de $0^m,06$, on a recueilli, à 190°-191° surtout, un liquide huileux, incolore, qui constitue l'éther propényltricarbonique.

En effet, ce produit rectifié, qui ne contient d'ailleurs pas d'azote, a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^{12}H^{20}O^6$.
Poids de la substance.	0,4014	0,3775	0,3840	»
Trouvé : H^2O........	0,2690	0,2680	0,2759	»
» CO^2........	0,8051	0,7654	0,7803	»
Soit H pour 100......	7,45	7,89	7,98	7,69
» C pour 100......	54,70	55,29	55,42	55,38

20^{gr} d'éther propénylcyanodicarbonique ont fourni 10^{gr} à 12^{gr} d'éther propényltricarbonique, qui se forme comme l'indique l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} CH\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} \\ | \\ CH^3.CH.CO^2C^2H^5 \end{array} + C^2H^5OH + HCl + H^2O$$

$$= AzH^4Cl + \begin{array}{l} CH\begin{cases} CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} \\ | \\ CH^3.CH.CO^2C^2H^5 \end{array}$$

Cet éther distille à $192^\circ,6$ (corr.), sous une pression

de $0^m,06$. Il a déjà été obtenu par M. Bischoff [1] en traitant l'éther malonique sodé par l'éther α-monobromopropionique (distillé à 160°-165°). Il lui a assigné, comme point d'ébullition à la pression ordinaire, 270°,3. En saponifiant ce même composé au moyen de l'acide chlorhydrique concentré et fumant, le mélange ayant été chauffé pendant deux jours au réfrigérant ascendant, M. Bischoff a obtenu de l'acide pyrotartrique ou méthylsuccinique.

II. — Action de l'éther monobromopropionique-α sur le cyanosuccinate d'éthyle sodé.

Éther méthylcyanotricarballylique

$$\begin{array}{l} CH^3.CH.CO^2C^2H^5 \\ \quad | \\ \quad C\begin{cases} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} \\ \quad | \\ CH^2CO^2C^2H^5 \end{array}.$$

A une solution de $3^{gr},46$ de sodium dans 100^{gr} d'alcool absolu, on a mélangé $33^{gr},30$ de cyanosuccinate d'éthyle. On a ensuite ajouté $24^{gr},60$ d'α-bromopropionate d'éthyle, et l'on a chauffé au bain de sable et au réfrigérant ascendant le mélange alcalin, jusqu'à ce qu'il soit devenu neutre au tournesol. Douze heures ont suffi pour cette opération, qui demande beaucoup plus de temps si l'on opère au bain-marie. Le produit, isolé, par filtration, du bromure de sodium qui s'est formé a été traité par la méthode ordinaire; la solution obtenue, soumise à la distillation dans le vide relatif, a donné, sous une pression de $0^m,03$, à 217°-219° principalement, un liquide incolore, très épais, qui continue à passer jusqu'à 226°, en prenant une légère teinte ambrée.

Le liquide, qui distille de 217°-219°, a été rectifié et analysé. On a obtenu des résultats qui conduisent à la formule de l'éther méthylcyanotricarballylique, qui se forme

(1) *Annalen der Chem. Justus Liebig's*, t. CXXIV, p. 53.

en vertu de la réaction suivante :

$$\begin{array}{l} CNa\left\langle\begin{array}{l} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{array}\right. \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array} + CH^3.CHBr.CO^2C^2H^5$$

$$= \begin{array}{l} CH^3.CH.CO^2C^2H^5 \\ | \\ C\left\langle\begin{array}{l} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{array}\right. \\ | \\ CH^2.CO^2C^2H^5 \end{array} + NaBr.$$

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé pour $C^{14}H^{21}AzO^6$.
Poids de la substance....	0,3441	0,5084	»
Trouvé : H^2O...........	0,2242	0,3325	»
» CO^2...........	0,7047	1,0498	»
Soit H pour 100.........	7,24	7,26	7,02
» C pour 100.........	55,85	56,32	56,19

Dosage de l'azote.

Poids de la substance....	0,3779	0,3912	»
AzH^3 trouvée...........	0,02295	0,02125	»
Az »	0,0189	0,0175	»
Soit Az pour 100........	5,00	4,47	4,68

Cet éther méthylcyanotricarballylique se prépare aisément. 28gr d'éther cyanosuccinique en ont donné de 30gr à 32gr. Son point d'ébullition corrigé est 219°,5 à 221°,5, à 0m,03. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther, l'alcool et les alcalis.

J'ai obtenu cet éther méthylcyanotricarballylique *par une autre méthode,* en partant de l'éther propénylcyanodicarbonique sodé, sur lequel j'ai fait agir l'éther monochloracétique.

Cette réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} CNa\left\langle\begin{array}{l} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{array}\right. \\ | \\ CH^3.CH.CO^2C^2H^5 \end{array} + CH^2Cl.CO^2C^2H^5 = \begin{array}{l} CH^2.CO^2C^2H^5 \\ | \\ C\left\langle\begin{array}{l} CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{array}\right. \\ | \\ CH^3.CH.CO^2C^2H^5 \end{array} + NaCl.$$

A 20^{gr} d'éther propénylcyanodicarbonique sodé, obtenu en ajoutant une solution de 2^{gr} de sodium dans 100^{gr} d'alcool absolu à 18^{gr} d'éther propénylcyanodicarbonique, on mélange $10^{gr},40$ de monochloracétate d'éthyle. Il a suffi de chauffer dix heures. Après le traitement habituel, on a distillé le liquide éthéré anhydre, et on a recueilli le produit qui passe à la température de 218-221°, sous une pression de $0^{m},03$. On l'a soumis à l'analyse.

Les chiffres obtenus correspondent à ceux de l'éther méthylcyanotricarballylique.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Calculé par $C^{14}H^{11}AzO^{8}$.
Poids de la substance.....	0,5727	»
Trouvé : HO^2............	0,3687	»
» CO^2............	1,1738	»
Soit H pour 100..........	7,15	7,02
» C »	55,90	56,19

Dosage de l'azote.

	I.	II.	Calculé pour $C^{14}H^{11}AzO^{8}$.
Poids de la substance.....	0,4402	0,4224	»
AzH^3 trouvée............	0,0264	0,0255	»
Az »	0,0217	0,021	»
Soit Az pour 100.........	4,92	4,97	4,68

Il est à noter que le rendement obtenu par cette méthode est plus faible que celui obtenu précédemment. 10^{gr} d'éther propénylcyanodicarbonique n'ont donné que 8^{gr} à 10^{gr} du composé. Encore la réaction ne se fait bien que si l'on chauffe en tubes scellés à 100°.

Après l'éther monobromopropionique-α, j'ai eu l'idée de faire agir l'éther monobromosuccinique sur l'éther cyanacétique sodé.

III. — Action de l'éther monobromosuccinique sur l'éther cyanacétique sodé.

$$\begin{array}{l} CH^2.CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH.CO^2C^2H^5 \\ | \quad /CAz \\ CH \\ \quad \backslash CO^2C^2H^5 \end{array}$$

Éther α-cyanotricarballylique $CH\left\langle\begin{array}{l}CAz\\CO^2C^2H^5\end{array}\right.$ (rattaché aux deux groupes ci-dessus).

$3^{gr},40$ de sodium ont été dissous dans 100^{gr} d'alcool absolu et additionnés de $16^{gr},74$ de cyanacétate d'éthyle. Au mélange, on a ajouté $37^{gr},48$ d'éther monobromosuccinique, qui a été rectifié (à la pression ordinaire, il distille à 225°-226°, ou à $0^m,06$ à la température de 171°). Il se fait une élévation notable de température, en même temps qu'un abondant précipité blanc. On a chauffé pendant vingt heures au bain-marie et au réfrigérant ascendant. Le produit, séparé du bromure de sodium qui s'est produit, a été traité par la méthode habituelle. La distillation a été faite dans le vide relatif sous une pression de $0^m,02$. A 195°-197° passe la majeure partie d'un liquide qui a été rectifié et soumis à l'analyse. Les chiffres fournis correspondent à ceux de l'éther α-cyanotricarballylique qui s'est formé en vertu de la réaction suivante :

$$CNa\left\langle\begin{array}{l}CAz\\CO^2C^2H^5\end{array}\right. + \begin{array}{l}CH^2.CO^2C^2H^5\\|\\CHBr.CO^2C^2H^5\end{array} = NaBr + \begin{array}{l}CH^2.CO^2C^2H^5\\|\\CH.CO^2C^2H^5\\|\\CH\left\langle\begin{array}{l}CAz\\CO^2C^2CH^5.\end{array}\right.\end{array}$$

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^{14}H^{19}AzO^6$.
Poids de la substance.	0,4397	0,3288	0,3764	»
Trouvé : H^2O.......	0,2884	0,2021	0,2387	»
» CO^2.......	0,8838	0,6526	0,7549	»
Soit H pour 100.....	7,29	6,83	7,04	6,66
» C »	54,82	54,14	54,70	54,74

Dosage de l'azote.

				Calculé pour $C^{13}H^{19}AzO^{6}$.
Poids de la substance.	0,3370	0,4994	0,4312	»
AzH^{3} trouvée.......	0,0204	0,0298	0,0255	»
Az »	0,0168	0,0245	0,021	»
Soit Az pour 100....	4,98	4,92	4,87	4,91

On a obtenu ainsi dans cette préparation 25^{gr} environ d'α-cyanotricarballylate d'éthyle.

Cet éther est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Son point d'ébullition corrigé est de 196°,8 à 198°,8 sous une pression de 2^{cm}.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Les résultats les plus importants contenus dans ce Mémoire sont les suivants :

1° En collaboration avec mon savant et affectionné maître, M. A. Haller, auquel je suis heureux d'adresser ici un témoignage de ma profonde reconnaissance, j'ai donné la préparation du cyanosuccinate et du cyanotricarballylate d'éthyle. La saponification par l'acide chlorhydrique gazeux de la fonction nitrile de l'éther cyanosuccinique nous a donné l'éther éthényltricarbonique.

2° La saponification de l'éther cyanosuccinique, par la potasse en solution dans l'alcool à 95° bouillant, m'a donné du succinate de potasse parmi les produits de décomposition.

3° J'ai préparé les éthers nouveaux : méthyl-éthyl-allyl-propyl-benzyl-cyanosuccinates d'éthyle.

4° La saponification par l'acide chlorhydrique gazeux de quelques-uns des éthers précédents m'a permis de donner une nouvelle préparation des éthers éthyléthényltricarbonique, propyléthényltricarbonique, benzyléthényltricarbonique.

5° J'ai préparé le cyanosuccinate et le cyanotricarballylate de méthyle.

6° Pour montrer que le cyanosuccinate de méthyle a même constitution et jouit des mêmes propriétés que son homologue éthylé, j'ai obtenu le méthylcyanosuccinate de méthyle, et aussi le méthyléthényltricarbonate d'éthyle.

7° J'ai montré, à propos des actions exercées par les monochloracétates d'éthyle ou de méthyle sur les cyanacétates d'éthyle ou de méthyle, que les composés obtenus appartenaient à la série méthylée ou éthylée, suivant qu'on opérait au sein de l'alcool méthylique ou de l'alcool éthylique.

8° L'éther α-monobromopropionate d'éthyle, en réagissant sur l'éther cyanacétique sodé, m'a donné deux composés nouveaux : le propénylcyanodicarbonate d'éthyle et le diméthylcyanotricarballylate d'éthyle symétrique.

La saponification par l'acide chlorhydrique gazeux de l'éther propénylcyanodicarbonique constitue un nouveau mode de préparation de l'éther propényltricarbonique, déjà obtenu par M. Bischoff.

9° L'action de l'éther α-monobromopropionique sur l'éther cyanosuccinique sodé a déterminé la production de l'éther méthylcyanotricarballylique, nouveau composé que j'ai encore obtenu en traitant l'éther propénylcyanodicarbonique sodé par l'éther monochloracétique.

10° L'éther monobromosuccinique, réagissant sur le cyanacétate d'éthyle sodé, m'a permis de préparer le composé nouveau α-cyanotricarballylate d'éthyle.

11° Grâce à l'obligeance de mon collègue M. Goguel, auquel je suis heureux d'adresser mes remerciements, j'ai pu donner la mesure des cristaux des cyanotricarballylates d'éthyle et de méthyle.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DE L'HYDRAZINE ET DE L'ACIDE AZOTHYDRIQUE;

PAR MM. BERTHELOT ET MATIGNON.

I. — HYDRAZINE : Az^2H^4.

On connaît les nouveaux composés azotés découverts par M. Curtius, l'un complétant la série des composés hydrogénés normaux de l'azote, l'hydrazine; l'autre, tout à fait imprévu et empruntant un caractère acide à l'accumulation de son élément électronégatif, l'acide azothydrique. M. Curtius ayant eu l'obligeance de nous envoyer des échantillons de ces deux produits, nous en avons fait le sujet des déterminations qui suivent.

Nous avions à notre disposition une vingtaine de grammes de sulfate d'hydrazine, en beaux cristaux :

$$SO^4H^2, Az^2H^4 = 130.$$

Voici nos déterminations :

1. *Chaleur de dissolution du sulfate, pour* 1 *molécule.*

1gr,0096 dans 200cc d'eau à 10°,6,
et 1gr,1159 dans 300cc d'eau à 10°,6.

	Cal
Première expérience : Calcul pour le poids molécul. (130gr).	—8,80
Deuxième expérience : » »	—8,60
Moyenne............	—8Cal,70

2. *Chaleur de neutralisation.* — On l'a déterminée, en précipitant exactement les liqueurs précédentes, ramenées à 300cc, par l'eau de baryte titrée (occupant 200cc); ce qui a donné :

	Cal
Premier essai : Pour 1 molécule, à 10°,85...........	+25,80
Deuxième essai : » à 10°,91...........	+25,62
Moyenne...............	+25Cal,71

D'où résulte, pour l'*acide sulfurique neutralisé*, en admettant que

SO^4H^2 étendu + BaO, H^2O étendue, à cette température et dilution, dégage......... $+36^{Cal},8$

on aura

SO^4H^2 dissous + Az^2H^4 dissoute
= SO^4H^2, Az^2H^4 dissous, à 10°,9..... $+11^{Cal},1$.

Soit, pour 1 équivalent : $+5^{Cal},55$.

En rapportant tout à l'état solide du sel et de l'acide, on trouve

SO^4H^2 solide + Az^2H^4 dissoute
= SO^4H^2, Az^2H^4 crist., dégage....... $+36^{Cal},0$.

La liqueur obtenue en dernier lieu a été traitée par une proportion strictement calculée d'acide chlorhydrique étendu, et amenée au volume de 100^{cc}, à 10°,8; ce qui a donné, pour l'*acide chlorhydrique neutralisé* :

			Cal
Première expérience : Par molécule d'hydrazine à 10°,8.			+10,37
Deuxième expérience :	»	»	+10,38
	Moyenne..........		$+10^{Cal},38$

c'est-à-dire

2HCl étendu + Az^2H^4 dissous
= Az^2H^4, 2HCl dissous................ $+10^{Cal},4$

Soit, pour 1 équivalent : $+5^{Cal},2$.

L'hydrazine est donc une base faible, comparable au peroxyde de fer, et dont la chaleur de neutralisation est fort inférieure à celle de l'ammoniaque ($+12^{Cal},4$ pour HCl), et même de l'hydroxylamine ($+9^{Cal},3$).

Ces trois bases représentent les trois hydrures d'azote, d'après la proportion de leurs éléments

AzH^3; $(AzH^2)^2$; $AzH(H^2O)$;

mais elles ne sont pas strictement comparables, leur con-

densation étant inégale, et l'une d'elles constituant un hydrate stable, ce qui tend à en accroître le caractère alcalin.

3. *Chaleur de combustion.* — On l'a mesurée dans la bombe calorimétrique, en plaçant le sulfate d'hydrazine entre deux pastilles de camphre. Le poids du camphre est d'ailleurs exactement connu. Pour un poids convenablement choisi, sa combustion provoque la destruction totale du sel d'hydrazine, ainsi que nous l'avons vérifié.

L'opération terminée, on détermine le poids de l'acide sulfurique, lequel a été trouvé exactement égal au poids calculé; le poids de l'acide azotique et celui de l'ammoniaque formés sont minimes. Voici les détails :

Première expérience.

Sulfate d'hydrazine............	0gr,5188	
Première pastille de camphre...	0,2119	0gr,4938
Deuxième pastille de camphre..	0,2819	

Température initiale : 14°,5.

Eau ajoutée dans la bombe, pour diluer l'acide sulfurique. 15gr.

Chaleur totale dégagée : 4974cal,1.

$\Sigma\mu = 2414^{gr},6$, Δt brut... $+1°,978$, Δt corrigé... $+2°,060$.

Corrections.

Fer............................	22cal,4	
Acide azotique (dosé)............	11,8	
Camphre.......................	4551,6	
	4585cal,8	
Ammoniaque produite, sous forme de sulfate....................	96,4	
	4489,4	4489,4
Sulfate d'hydrazine détruit...............		484cal,7

Soit, pour 1gr : 934cal,2.

Deuxième expérience.

Sulfate d'hydrazine.... $0^{gr},5543$ Eau.... 20^{cc}
Camphre total........ $0^{gr},5514$

Température initiale : $14°,5$.

$\Sigma\mu = 2429^{gr},6$, Δt brut... $2°,153$, Δt corrigé... $2°,312$.

Chaleur totale : $5594^{cal},1$.

On en déduit, en tenant compte des corrections,
Chaleur due au sel d'hydrazine: $569^{cal},4$; soit, pour 1^{gr} : $1027^{cal},2$.

Troisième expérience.

Sulfate d'hydrazine..................... $0^{gr},5395$
Camphre................................ $0^{gr},5480$
Eau.................................... 20^{cc}

$\Sigma\mu = 2419,6$, Δt brut.... $2°,206$, Δt corrigé.... $2°,268$.

Chaleur totale : $5487^{cal},6$.

On en déduit, corrections faites,
Chaleur due au sel d'hydrazine: $543^{cal},3$; soit, pour 1^{gr} : $1006^{cal},9$.

Quatrième expérience.

Sulfate d'hydrazine............. $0^{gr},5052$
Camphre....................... $0^{gr},4432$
Eau........................... 20^{cc}

$\Sigma\mu = 2419^{gr},6$, Δt brut... $1°980$, Δt corrigé.... $2°,044$

Chaleur totale : $4945^{cal},6$.

On en déduit, corrections faites,
Chaleur due au sel d'hydrazine : $486^{cal},4$; soit, pour 1^{gr} : $962^{cal},8$.

La dose d'acide azotique, AzO^3H, formée a été déterminée chaque fois (sous forme de bioxyde d'azote); elle a varié de $0^{gr},050$ à $0^{gr},054$; c'est-à-dire qu'elle est demeurée à peu près la même que pour les corps non azotés.

La dose d'ammoniaque régénérée a varié de $0^{gr},0238$ à $0^{gr},0306$. Il en a été tenu compte.

Enfin, le dosage de l'acide sulfurique (sous forme de sulfate de baryte pesé) a donné, en centièmes :

		Calculé.
Deuxième expérience....	24,53	24,61
Troisième expérience....	24,50	

Ces chiffres attestent une régénération totale.

En résumé, on a obtenu :

Première	expérience. Pour 1^{gr} de sulfate d'hydrazine...			$934^{cal},2$
Deuxième	»	»	...	1027,2
Troisième	»	»	...	1006,9
Quatrième	»	»	...	962,8
		Moyenne.........		$968^{cal},8$

Les écarts par rapport à la moyenne sont de 3 centièmes environ. Mais il convient de remarquer que ces nombres sont obtenus par différence, les chiffres trouvés dans la combustion étant dix fois plus considérables.

Ils se rapportent à la réaction suivante :

$$SO^4H^2, Az^2H^4 \text{ cristallisé} + O^2 + \text{eau}$$
$$= SO^4H^2 \text{ étendu} + Az^2 \text{ gaz} + 2H^2O.$$

Cette réaction rapportée au poids moléculaire, 130^{gr}, a dégagé en définitive

$$+127^{Cal},7,$$

à volume constant et à pression constante. On en déduit :

Chaleur de formation par les éléments.

Sulfate :

$$S \text{ octaédrique} + O^4 + H^6 + Az^2$$
$$= SO^4H^2, Az^2H^4 \text{ cristallisé} \ldots \quad +220^{Cal},3;$$
$$S^2 \text{ gaz, environ } +222^{Cal},9.$$

On déduit des nombres précédents, pour 1 molécule d'hydrazine (32^{gr}) :

Hydrazine dissoute :

$Az^2 + H^4 + Eau = Az^2H^4$ dissoute .... $-9^{Cal},5$,
soit pour AzH^2 : $-4^{Cal},75$.

L'hydrazine est donc un composé endothermique, ainsi que les procédés de sa formation permettaient de le prévoir.

Sa relation théorique avec l'ammoniaque est des plus simples ; elle résulte d'une substitution d'ammoniaque à l'hydrogène, pareille à celle qui change les carbures en alcalis :

$C^6H^4.H^2$ benzine, $C^6H^4.AzH^3$ aniline, $AzH.H^2$, ..., $AzH.AzH^3$.

La base résultante doit être et est, en effet, diacide.

La transformation partielle de l'hydrazine en ammoniaque, par perte d'hydrogène et d'azote,

Az^2H^4 étendue $= AzH^3$ étendue $+ H + Az$, dégagerait $+30^{Cal},5$

quantité qui devra être accrue de $+34^{Cal},5$, dans toute réaction oxydante formant simultanément 1 équivalent d'eau (9^{gr}) et comptée depuis l'oxygène libre. En présence d'un acide, tel que l'acide chlorhydrique, il y aurait en outre à ajouter $+2^{Cal},0$. Si l'azote demeurait oxydé, il faudrait en tenir compte.

On aurait encore pour

Az^2H^4 étendue $= \frac{4}{3} AzH^3$ étendue $+ \frac{1}{3} Az$ ... $+32^{Cal},75$

Enfin la métamorphose totale de l'hydrazine en ammoniaque, par fixation d'hydrogène,

Az^2H^4 étendue $+ H^2 = 2AzH^3$ étendue, dégagerait.... $+51^{Cal},5$

l'hydrogène étant supposé libre. En présence d'un acide, tel que l'acide chlorhydrique, cette quantité serait accrue de $+14^{Cal},4$.

Dans le cas où l'oxygène et l'hydrogène seraient fournis par des réactions spéciales, il faudrait ajouter, suivant les règles connues, la chaleur propre à ces réactions.

On voit, par ces données, que la transformation inverse,

celle de l'ammoniaque en hydrazine, n'est pas possible directement; à moins de faire intervenir des réactions oxydantes simultanées. Mais on conçoit que l'oxydation des composés hydrogénés de l'azote, ou des amides et nitriles qui en dérivent; ou bien encore, en sens inverse, la réduction soit des composés oxygénés de l'azote, soit des composés nitrés et azoïques qui en dérivent; on conçoit, disons-nous, que toutes ces réactions puissent engendrer de l'hydrazine, les énergies nécessaires étant alors présentes. Seulement, il faut ménager les réactions mises en jeu, pour ne pas dépasser le but, et les disposer de façon à assurer la conservation du type moléculaire.

C'est une remarque digne d'intérêt et sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure, que le caractère endothermique du composé s'accuse davantage, à mesure que l'ammoniaque perd de l'hydrogène. Au lieu d'un équivalent d'hydrogène éliminé dans la production de l'hydrazine, ôtons-en deux, de façon à former de l'hydroxylamine (avec fixation simultanée des éléments de l'eau), nous aurons

$$Az + H + H^2O + \text{eau} = AzH(H^2O) \text{ étendue} \ldots\ldots \quad -50^{Cal},0$$

Par conséquent, le changement de l'hydroxylamine en hydrazine sera exothermique :

$$2(AzH.H^2O) \text{ diss.} + H^2 = Az^2H^4 \text{ diss.} + 2H^2O \ldots \quad +21^{Cal},5$$

La présence d'un acide, tel que l'acide chlorhydrique, réduirait cet écart à $+12^{Cal},5$. Ceci montre que la transformation de l'hydrazine en hydroxylamine ne peut avoir lieu directement, mais plutôt la réaction inverse.

Donnons la progression des chaleurs de formation des trois hydrures d'azote, jouant le rôle d'alcali, rapportés à un même poids de cet élément :

	Cal
$Az + H + H^2O + \text{eau}$ $= AzH.H^2O$ diss. (hydroxylamine)	$-50,0$
$Az + H^2 + \text{eau} = \frac{1}{2} Az^2H^4$ diss. (hydrazine) ..	$-4,75$
$Az + H^3 + \text{eau} = AzH^3$ diss. (ammoniaque) ..	$+21,0$

Sans entrer dans la discussion des liaisons spéciales que l'on peut supposer entre les atomes au sein de la combinaison, on constate ce fait, que la chaleur absorbée est la plus forte possible pour le composé le plus riche en azote, c'est-à-dire dans lequel cet élément est le plus éloigné de la saturation.

C'est précisément la progression établie par l'un de nous pour les composés oxygénés de l'azote qui jouent le rôle d'acides :

	Cal
$Az^2 + O + H^2O +$ Eau	
$= 2AzHO$ étendu (acide hypoazoteux) ...	$-57,4$
$Az^2 + O^3 + H^2O +$ Eau	
$= 2AzHO^2$ étendu (acide azoteux)........	$-8,4$
$Az^2 + O^5 + H^2O +$ Eau	
$= 2AzHO^3$ étendu (acide azotique)........	$+28,6$

Une progression semblable se trouve, avec un caractère non moins décisif, dans l'étude des combinaisons gazeuses hydrogénées du carbone, formées par saturation hydrogénée progressive :

	Cal
$C + H = \frac{1}{2} C^2H^2$ (acétylène)......	$-30,2$
$C + H^2 = \frac{1}{2} C^2H^4$ (éthylène)......	$-7,4$
$C + H^3 = \frac{1}{2} C^2H^6$ (méthyle)......	$+12,6$
$C + H^4 = CH^4$ (formène).......	$+18,8$

Dans ces divers exemples, le premier hydrure, formé à atomes égaux, est celui qui possède le caractère endothermique le plus prononcé.

Ce sont là des relations générales, d'un grand intérêt pour la Mécanique chimique ; car elles montrent que le caractère de radical, apte à former les autres composés, appartient principalement au premier terme de la série des combinaisons, dans l'étude des éléments polyatomiques ; et qu'il lui appartient même, d'une façon plus caractérisée qu'à l'élément lui-même. Car, à partir de ce premier terme, tous les autres sont formés avec dégagement de chaleur : ce qui n'a toujours pas lieu à partir de l'élément lui-même.

Ce n'est donc pas l'état moléculaire de l'élément libre qui répond à l'état moléculaire du même élément combiné; mais celui-ci doit éprouver d'abord un certain changement, une certaine accommodation, emmagasiner une certaine dose d'énergie, pour pouvoir s'unir à l'élément antagoniste, et la réserve d'énergie, une fois constituée, se dépense d'après une progression normale, pour la suite des combinaisons ultérieures. Les faits observés à cet égard, lors de la formation d'une semblable série, trouvent donc leur interprétation rationnelle dans la Thermochimie.

II. — Acide azothydrique : Az^3H.

La découverte de ce composé par M. Curtius a été l'une des plus inattendues de ces derniers temps. L'auteur ayant bien voulu nous envoyer 2^{gr} du sel ammoniacal, nous en avons fait l'objet d'une étude thermique méthodique, dont nous allons donner les résultats, sous les réserves nécessitées par la petite quantité de matière dont nous disposions.

1. *Chaleur de dissolution du sel ammoniacal :*

$$Az^3H, AzH^3 = 60.$$

— On a pesé $0^{gr},4405$ et $0^{gr},3055$ de sel, et l'on a mis ces poids en présence chaque fois de 75^{cc} d'eau, à $11°,2$ et $13°$ respectivement. Ce qui fait en moyenne 1^{gr} de sel environ dans 200^{gr} d'eau, vers $12°$. On a obtenu ainsi pour le poids moléculaire du sel :

$$-7^{Cal},05 \text{ et } 7^{Cal},12.$$
$$\text{Moyenne : } -7^{Cal},08.$$

2. *Chaleur de neutralisation.* — On a traité séparément chacune des solutions aqueuses précédentes par une quantité équivalente d'eau de baryte : ce qui a dégagé

$$+1^{Cal},91 \text{ à } 11°,6 \text{ et } +1^{Cal},70 \text{ à } 12°.$$
$$\text{Moyenne : } 1^{Cal},80.$$

Cela fait, on a placé la liqueur dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique concentré, pendant quarante-huit heures, de façon à éliminer entièrement l'ammoniaque; puis on a traité par l'acide sulfurique en quantité équivalente, afin de précipiter entièrement la baryte. Cette opération a dégagé

$$+ 8^{Cal},56 \text{ et } + 8^{Cal},34.$$

Moyenne : $+ 8^{Cal},40$; toujours vers 12°.

On déduit de ces chiffres, pour le *sel de baryte :*

Az^3H étendu $+ \frac{1}{2} Ba^2O, H^2O$ étendue, dégage.......... $+ 18^{Cal},4 - 8^{Cal},4 = + 10^{Cal},0$

En admettant, conformément à toutes les données analogues, que la baryte déplace entièrement, ou à peu près, l'ammoniaque en dissolution, on aura encore (*sel d'ammoniaque*)

Az^3H étendu $+ AzH^3$ étendue $= Az^2H^4$ étendu, dégage.... $+ 10^{Cal},0 - 1^{Cal},8 = + 8^{Cal},2$

D'après ces nombres, l'acide azothydrique étendu possède une énergie comparable à l'acide amidobenzoïque, pour nous borner aux acides amidés, et supérieure à l'acide hypoazoteux.

3. *Chaleur de combustion.* — On a fait détoner l'azothydrate d'ammoniaque dans la bombe calorimétrique, au sein de l'oxygène comprimé à 25 atmosphères.

Dans une première expérience, faite sur $0^{gr},198$, on a opéré avec le sel pur. Dans deux autres, faites sur $0^{gr},400$ et $0^{gr},500$, on a opéré en présence d'un poids de camphre égal, tantôt à la moitié, tantôt au tiers du poids du sel, dont il devait assurer la combustion.

Les résultats observés sont concordants. Nous avons obtenu, en moyenne, pour 1^{gr} du sel : $2731^{cal},0$.

Première expérience.

Voici les données :

Sel	$0^{gr},198$
$\Sigma\mu$	$2399^{gr},6$
Δt brut	$+0°,225$
Δt corrigé	$+0°,2335$
Q brute	$560^{cal},2$

Corrections.

Fer	18,0
Acide azotique	4,5
	$22^{cal},5$
Q réelle	$537^{cal},7$
Soit pour 1^{gr}	$2712^{cal},2$

Deuxième expérience.

Sel	$0^{gr},1971$
Camphre	$0^{gr},4244$
Δt brut	$1°,239$
Δt corrigé	$1°,256$
$\Sigma\mu$	$2399^{gr},6$
Q totale	$3013^{cal},9$

Corrections.

Fer	22,4
Camphre	1818,2
Acide azotique ($0^{gr},0676$)	17,8
	$1888^{cal},4$
Q réelle	$1155^{cal},5$
Pour 1^{gr}	$2722^{cal},2$

On a vérifié qu'il ne s'était pas formé d'ammoniaque.

Troisième expérience.

Sel	$0^{gr},1759$
Camphre	$0^{gr},4977$
Δt brut	$1°,240$
Δt corrigé	$1°,265$
Q totale	$3035^{cal},5$

Corrections.

Fer	22,4
Camphre	1622,6
Acide azotique	18,0
	$1863^{cal},0$
Q réelle	$1372^{cal},5$
Pour 1^{gr}	$2757^{cal},6$

Résumé pour 1^{gr} :

I	2722,2	Moyenne... $2731^{cal},0$
II	2757,6	
III	2712,2	

D'où l'on déduit pour le poids moléculaire :

Az^4H^4 cristallisé $+ O^2 = 2Az^2 + 2H^2O$.... $\left\{ \begin{array}{l} +163^{Cal},9 \text{ à volume constant} \\ +163^{Cal},3 \text{ à pression constante} \end{array} \right.$

4. *Chaleur de formation par les éléments.* — On tire de ces nombres, pour le sel ammoniacal,

$Az^4 + H^4 = Az^4H^4$ cristallisé ...	$-25^{Cal},3$
Sel dissous	$-32^{Cal},3$

valeurs négatives qui expliquent le caractère explosif de la décomposition.

On a encore, pour l'acide azothydrique libre, d'après ces mêmes nombres :

Séparation de l'acide et de l'ammoniaque	$-8,2$
Séparation des éléments de l'ammoniaque, c'est-à-dire chaleur de formation de l'ammoniaque dissoute, prise en signe contraire	$-21,0$
Somme	$-29^{Cal},2$

Ce chiffre, étant ajouté en valeur absolue au précédent, donne

$3Az + H +$ eau $= Az^3H$ dissous.. $-61^{Cal},5$

Ainsi l'acide azothydrique est le plus endothermique de tous les hydrures d'azote, comme les considérations précédentes permettaient de le prévoir : ce qui explique à la fois pourquoi il est si peu stable et pourquoi il ne peut être produit que dans des conditions tout à fait exceptionnelles, et par un système de réactions qui fournisse l'énergie complémentaire indispensable, en même temps que ce système de réactions assure la conservation du type moléculaire exceptionnel de ce composé.

La formule brute de l'acide azothydrique est la même que celle d'un nitrile (imidé) de l'acide hypoazoteux

$$Az^2H^2O^2, AzH^3 = Az^3H + 2H^2O\,;$$

mais il est difficile d'admettre cette constitution. En effet, la chaleur de formation de l'hypoazotite d'ammoniaque dissous, depuis les éléments, s'élève à environ $+38^{Cal},6$ (¹), tandis que celle des corps écrits dans le second terme de l'équation est égale à $+76^{Cal},4$: il en résulterait donc ce fait, absolument contraire à tous les précédents, que le changement d'un sel ammoniacal en nitrile imidé aurait dégagé de la chaleur; c'est l'inverse qui arrive, et en forte proportion, dans tous les cas connus (²).

La constitution de l'acide azothydrique peut être comprise plus clairement, si l'on remarque qu'il doit être envisagé comme de l'ammoniaque, dans laquelle une molécule d'hydrogène aurait été remplacée par une molécule d'azote

$$AzH.H^2\ldots AzH.Az^2;$$

substitution opérée par voie indirecte, laquelle donne, en

(¹) En admettant la valeur + 6,0 pour la neutralisation de l'ammoniaque, d'après la valeur trouvée pour la potasse (*Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. XVIII, p. 574).

(²) Berthelot et Petit, *Sur la chaleur d'hydratation des nitriles* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. XVIII, p. 140).



général, naissance à des composés azoïques, en Chimie organique, suivant une série de réactions bien connues, telles que

$$RH.H^2 \text{ engendre } RH.AzH^2, \text{ lequel } + AzO^2H = RAz^2 + 2H^2O,$$
$$RH.H^2 \text{ engendre } RH.AzO^2H, \text{ lequel } + AzH^3 = RAz^2 + 2H^2O.$$

La génération de l'acide azothydrique peut donc être conçue comme normale à partir de l'ammoniaque amidée, c'est-à-dire de l'hydrazine $AzH.AzH^3$. C'est une diazoamine, conformément à l'opinion de M. Curtius. Effectuée d'après l'équation typique ci-dessus et au moyen de l'acide azoteux étendu, elle dégagerait $+ 55^{Cal},6$; ce qui est tout à fait normal pour cet ordre de réactions.

L'énergie nécessaire à la constitution du composé endothermique est, comme toujours, corrélative de celle mise en jeu dans la formation d'un composé exothermique bien caractérisé, c'est-à-dire de l'eau, dans l'équation précédente. La substitution à l'hydrogène de l'azote, élément électronégatif de l'ammoniaque, tend d'ailleurs à communiquer les propriétés acides au composé résultant. C'est ainsi que le diazobenzol, qui dérive de la benzine par une équation pareille, forme des sels de potasse définis ; mais il s'unit aussi aux acides, propriété que doit posséder la diazoamine.

En appliquant à l'ammoniaque, envisagée comme un hydrure saturé, les systèmes de réactions et d'équations génératrices connues pour les carbures d'hydrogène, on peut ainsi prévoir toute une série de dérivés, dont la formation est réglée à la fois par les propriétés polyatomiques de l'azote et par le caractère endothermique des composés azoïques.

CHALEUR DE NEUTRALISATION DE L'ACIDE HIPPURIQUE;

PAR MM. BERTHELOT ET MATIGNON.

Nous avons eu besoin de connaître cette quantité, dans les études sur la chaleur de formation des composés azotés produits par les animaux. L'expérience est délicate, à cause de la faible solubilité de l'acide hippurique.

Nous avons opéré sur 1^{lit} de liqueur, renfermant un centième de molécule, et nous l'avons neutralisé exactement par la soude ($1^{éq} = 2^{lit}$). La variation thermique a été

Première expérience..............	$0°,136$
Deuxième expérience............	$0°,134$

On en déduit, à $10°,4$, pour la chaleur de neutralisation d'une molécule d'acide hippurique : $+ 13^{Cal},8$.

Chaleur de dissolution de l'hydroxylamine.

M. Lobry de Bruyn, ayant eu l'obligeance de nous envoyer un échantillon d'hydroxylamine cristallisée, nous en avons déterminé la chaleur de dissolution (¹), en opérant sur $1^{gr},510$ dissous dans 75^{cc} d'eau à $12°$. Nous avons obtenu, pour le poids moléculaire :

$$-3^{Cal},8.$$

Mais ce nombre est probablement trop faible, à cause de la difficulté d'éviter toute trace d'humidité.

(¹) Une faute d'impression a substitué, dans les *Comptes rendus*, le mot « fusion » au mot « dissolution ».



CHALEURS DE COMBUSTION ET DE FORMATION DES BENZINES NITRÉES;

PAR MM. BERTHELOT ET MATIGNON.

La chaleur de formation des corps nitrés a été mesurée, il y a vingt ans (1871), par l'un de nous (¹), qui a trouvé un nombre à peu près constant pour la réaction génératrice, étudiée directement sur un certain nombre de termes, tels que la nitrobenzine, l'acide nitrobenzoïque, etc. : soit avec les corps isolés

$$RH + AzO^3H = RAzO^2 + H^2O \ldots \quad + 36^{Cal} \text{ env.}$$

M. Troost a obtenu depuis le même résultat avec le toluène et la naphtaline, et MM. Sarrau et Vieille, un chiffre voisin avec l'acide picrique.

Il nous a paru de quelque intérêt d'étudier la question d'une manière plus approfondie, en examinant les isoméries multiples des dérivés benzéniques : M. Lobry de Bruyn ayant eu l'obligeance de mettre à notre disposition les dérivés binitrés et trinitrés bien cristallisés, qu'il a préparés à l'état séparé et dans un grand état de pureté.

Voici les chiffres que nous avons obtenus, en opérant dans la bombe calorimétrique :

(¹) Voir *Sur la force des matières explosives*, 3ᵉ édition, t. II, p. 9 à 20.

[redacted]

Première expérience.

$1^{gr},0202$. $\Sigma\mu = 2400$. Δt brut $= 1^{\circ},753$. Δt corrigé $= 1^{\circ},799$.

Chaleur totale dégagée		$4317^{cal},6$
Corrections { Fer brûlé	$22^{cal},4$	} 39,3
Corrections { Acide azotique formé	$16^{cal},9$	
Chaleur de combustion réelle		$4278^{cal},3$
Soit, pour 1^{gr}		$4193^{cal},6$

Deuxième expérience.

$1^{gr},7156$. $\Sigma\mu = 240\,0$. Δt brut $= 2^{\circ},948$. Δt corrigé $= 3^{\circ},013$.

Chaleur totale dégagée		$7231^{cal},2$
{ Fer	$22^{cal},4$	} 34,5
{ Acide azotique	$12^{cal},0$	
Chaleur de combustion réelle		$7196^{cal},7$
Soit, pour 1^{gr} : à 19°		$4194^{cal},8$
Moyenne des deux expériences		$4194^{cal},2$

Pour 1 molécule, 168^{gr}, on a dès lors

Chaleur de combustion........ { $+704^{Cal},6$ à volume constant. / $+703,5$ à pression constante.

ce qui répond à la réaction : $C^6H^4(AzO^2)^2 + 5O^2 = 6CO^2 + 2H^2O + Az^2$.

Formation par les éléments :

C^6(diamant) $+ H^4 + Az^2 + O^4 = C^6H^4Az^2O^4$........ $+0^{Cal},3$

Formation par l'acide azotique monohydraté :

C^6H^6(liquide) $+ 2AzO^3H$(liquide) $= C^6H^4Az^2O^4$ solide $+ 2H^2O$ liquide.. $+58^{Cal},3$

Id. tous les corps pris à l'état solide, composants et composés...... $+57^{Cal},6$

2. *Isomère méta*, recristallisé dans l'alcool.

2 expériences ont été faites sur $1^{gr},0342$ et $1^{gr},8908$ respectivement. On croit superflu d'en donner le détail, qui est semblable à celui des expériences ci-dessus. Elles ont fourni :

Première expérience, pour 1^{gr}	$4157^{cal},1$
Deuxième expérience »	$4154^{cal},0$
Moyenne	$4155^{cal},6$, à $19°,7$

Pour 1 molécule = 168^{gr}, on a dès lors :

Chaleur de combustion	$+698^{Cal},1$ à volume constant.
	$+697,0$ à pression constante.
Formation par les éléments :	
C^6 diamant $+ H^4 + Az^2 + O^4$	$+6^{Cal},8$
Formation par la benzine et l'acide azotique; état actuel des composés et de l'eau	$+64^{Cal},8$
Id. tous corps solides	$+64,2$

3. *Isomère para*, recristallisé dans la benzine, fusible à $172°,1$:

2 expériences ont été faites sur $1^{gr},7345$ et $2^{gr},7608$:

Première expérience pour 1^{gr}	$4144^{cal},2$
Deuxième expérience	$4146^{cal},5$
Moyenne	$4145^{cal},4$, à $19°,5$

Pour 1 molécule = 168^{gr}, on a dès lors :

Chaleur de combustion	$+696^{Cal},5$ à volume constant.
	$+695,4$ à pression constante.
Formation par les éléments :	
$C^6 + H^4 + Az^2 + O^4$	$+8^{Cal},4$
Formation par la benzine et l'acide azotique; état actuel des composés et composés	$+66^{Cal},4$

exempts d'azote; observation qui s'applique aussi aux corps suivants. On obtient par exemple 50^{mgr} à 60^{mgr} de AzO^3H étendu, dans chaque combustion.

TRINITROBENZINE $C^6H^3(AzO^2)^3 = 213^{gr}$.

Les poids de matière mise à notre disposition étaient très faibles.

1. *Isomère symétrique* (1.3.5), recristallisée dans le chloroforme, fusible à 121°-122° :

1 expérience faite sur $1^{gr},7338$ a fourni, pour 1^{gr} : $3126^{cal},1$, à $19°,7$; d'où

Pour 1 molécule = 213^{gr} :

Chaleur de combustion.......... { $+665^{Cal},9$ à volume constant. / $+663,8$ à pression constanté. }

Formation par les éléments :

$C^6 + H^3 + Az^3 + O^6$.......... $+5^{Cal},5$

Formation par l'acide azotique et la benzine :

C^6H^6 liquide $+ 3AzO^3H$ liquide $= C^6H^3(AzO^2)^3$ solide $+ H^2O$ liquide. $+90^{Cal},9$

Id. tous corps solides.......... $+91,1$

2. *Isomère dissymétrique* (1.2.4), recristallisé dans l'alcool méthylique :

1 expérience faite sur $1^{gr},7518$ a fourni, pour 1^{gr} : $3195^{cal},2$, à $20°,4$; d'où :

Pour 1 molécule = 213^{gr} :

Chaleur de combustion.......... { $+680^{Cal},6$ à volume constant. / $+678,5$ à pression constante. }

Formation par les éléments :

$C^6 + H^3 + Az^3 + O^6$.......... $-9^{Cal},2$

Formation par l'acide azotique et la benzine :

C^6H^6 liquide $+ 3AzO^3H$ liquide $= C^6H^3(AzO^2)^3$ solide $+ 3H^2O$ liquide. $+76^{Cal},2$

Id. tous corps solides.......... $+76,4$

Il résulte de ces nombres que la chaleur de combustion des trois dinitrobenzines isomères est voisine, conformément à la règle générale établie par l'un de nous pour les corps de même fonction; mais il y a cependant un écart qui dépasse 1 centième, l'isomère ortho donnant le nombre le plus fort.

Les écarts résultants entre les chaleurs de formation par les éléments sont sensibles, soit de $+0^{Cal},5$ à $+8,4$; l'isomère para ayant dégagé le plus de chaleur.

Entre les deux isomères trinitrés examinés, les écarts des chaleurs de combustion sont plus sensibles encore, car ils s'élèvent à plus de 2 centièmes. Par suite, les chaleurs de formation par les éléments varient de $+5^{Cal},5$ à $-9^{Cal},2$.

Rappelons que, pour la benzine solide, la chaleur de formation par les éléments est $-0^{Cal},9$.

Les chaleurs dégagées par la substitution nitrée, ou, plus exactement, par la réaction azotique génératrice, sont sensiblement différentes. Soit pour chaque AzO^3H réagissant, tous les corps pris dans leur état actuel :

			Tous corps solides.
		Cal	Cal
Benzine mononitrée	....	$+36$	$+34,5$
Benzine dinitrée	ortho.....	$+29,1\times 2$	$+28,8\times 2$
	méta......	$+32,4\times 2$	$+32,1\times 2$
	para......	$+33,2\times 2$	$+32,9\times 2$
Benzine trinitrée	1.3.5.....	$+30,3\times 3$	$+30,4\times 3$
	1.2.4.....	$+25,4\times 3$	$+25,5\times 3$

Pour pouvoir étendre ces relations à toutes les séries ortho, para, méta, en général, il faudrait des mesures plus multipliées. Mais on peut observer, dès à présent, que la chaleur dégagée par une même réaction va en diminuant, à mesure qu'elle se répète, c'est-à-dire que la substitution devient plus avancée : c'est là, d'ailleurs, un phénomène général dans les réactions chimiques, telles que oxydation,

chloruration, etc.; sans être absolument constant. La différence est particulièrement accusée pour les benzines trinitrées, ce qui explique la difficulté plus grande que l'on rencontre dans leur préparation.

Voici une autre remarque, intéressante à un point de vue tout différent, celui des matières explosives. On vient de dire que les chaleurs de formation des nitrobenzines par leurs éléments sont, après tout, peu éloignées les unes des autres et même de la benzine.

Or c'est là une relation générale dans l'étude des corps nitrés. Soit, en effet, l'équation génératrice

$$RH + AzO^3H = RAzO^2 + H^2O,$$

F étant la chaleur de formation par les éléments du générateur RH;

$+ 41^{Cal},6$ celle de l'acide azotique;

$+ Q$ étant la chaleur dégagée par leur réaction;

$+ X$ la chaleur de formation du composé nitré par les éléments;

Enfin $+ 6^{Cal},9$ la chaleur de formation de l'eau.

S'il s'agit d'un corps binitré, ou trinitré, il suffit de remplacer RH et $RAzO^2$, respectivement, par la moitié

$$\frac{RH}{2}, \quad \frac{RAzO^2}{2}$$

ou par le tiers

$$\frac{RH}{3}, \quad \frac{RAzO^2}{3}$$

de leur valeur thermique.

On a dès lors

$$X = F + (41,6 + Q) = 69^{Cal}.$$

Si Q est égal à $+ 36$, X surpasse F de $+ 7^{Cal},6$. Mais c'est là un maximum, d'après ce qui précède, Q tombant à $+ 32$, $+ 30$ et même $+ 25^{Cal}$; valeurs pour lesquelles l'excès de X sur F devient $+ 3,6$, $+ 2,6$ et même $- 2^{Cal},4$.

Le rapprochement entre la chaleur de formation du corps nitré et celle de son générateur étant ainsi établi, il en résulte cette conséquence importante que l'oxygène entré dans la constitution du corps nitré dégagerait, s'il était employé à en brûler complètement une quantité proportionnelle à son poids, à peu près la même quantité de chaleur que si cet oxygène était libre. Or, 16^{gr} d'oxygène libre, employés à brûler complètement un poids correspondant de benzine, dégageraient $+43^{Cal}$;

Avec la benzine mononitrée, $+49^{Cal}$;

Avec les benzines dinitrées, en moyenne $+58^{Cal}$;

Enfin, avec les benzines trinitrées, en moyenne $+61^{Cal}$, c'est-à-dire près de moitié plus qu'avec la benzine;

Le pouvoir comburant de l'oxygène sur ces corps croît ainsi, à mesure que la nitrification est plus avancée.

Si l'on admet que l'action de l'oxygène, déjà combiné dans les corps nitrés, s'exerce d'une façon semblable, on arrive à cette conséquence que les propriétés explosives de ces corps seront exaltées de plus en plus, non seulement parce que la dose de l'oxygène y va croissant, mais aussi parce que l'énergie mise en jeu par un même poids d'oxygène est également accrue par le progrès même de la nitrification.

SUR LES CHALEURS DE COMBUSTION ET DE FORMATION DE L'ALCOOL ET DES ACIDES FORMIQUE ET ACÉTIQUE;

PAR MM. BERTHELOT ET MATIGNON.

Depuis l'époque où l'un de nous a découvert la méthode générale pour calculer la chaleur de formation des composés organiques (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI; 1865), et le travail moléculaire mis en jeu dans

leurs réactions, travail lié intimement avec leur constitution ; depuis cette époque, disons-nous, les déterminations des chaleurs de combustion des composés organiques, sur lesquelles repose cette méthode, se sont multipliées, et l'emploi de la bombe calorimétrique a permis d'y atteindre une très grande précision : on peut s'en assurer en comparant les mesures effectuées au Collège de France et que M. Stohmann prend chaque jour soin de répéter de son côté avec un zèle exemplaire, indépendamment des nombreuses mesures qui lui sont personnelles. Les unes et les autres fournissent des données des plus certaines pour la discussion des problèmes fondamentaux de la Mécanique chimique des composés organiques.

Toutefois, pour compléter l'ensemble de ces résultats, il est devenu nécessaire de reprendre un certain nombre de déterminations antérieures, faites, soit par d'autres procédés, soit au début de l'emploi de la bombe calorimétrique : c'est un devoir de chercher sans cesse à perfectionner ses premiers résultats. Nous avons entrepris spécialement la revision des chaleurs de combustion des gaz hydrocarbonés, qui ont donné lieu à des divergences inexpliquées : nous espérons être prochainement en mesure de fournir des chiffres plus certains à cet égard. Aujourd'hui, nous allons présenter nos mesures relatives à trois composés très importants, parce qu'ils sont le point de départ d'une multitude de réactions, savoir : l'alcool ordinaire, l'acide formique et l'acide acétique.

I. — Alcool éthylique, $C^4H^6O^2$.

L'alcool employé avait été purifié il y a quelques années par M. Berthelot et conservé dans un ballon scellé à la lampe. On en a extrait une cinquantaine de grammes, pour les présentes expériences.

Comme le seul fait d'avoir transvasé l'alcool au contact

de l'air est susceptible d'y introduire une trace d'humidité, on en a pris la densité : ce qui a fourni, à 15°, D = 0,7957. On en conclut que l'alcool soumis à la combustion contenait 1,6 millièmes d'eau ($\frac{1}{600}$), d'après la densité bien connue de ce corps. On en a tenu compte dans les calculs suivants.

Les combustions ont été opérées avec l'alcool, pesé dans une ampoule à fond de platine et à parois de collodion, conformément à notre artifice ordinaire.

Première expérience.

Alcool		1gr,0827
Ampoule		0,0306
$\Sigma\mu$		2400
Δt brut		3°,162
Δt corrigé		3°,233
t		13°
Q brut		7758cal,0
Correction :	Fer	22,4
	Az O^{3}H	14,3
	Coton-poudre	69,5
		106cal,2
Q corrigé		7651cal,8
Soit pour 1gr		7067cal,3

Deuxième expérience.

Alcool	1gr,0228
Ampoule	0,0275

Le détail des données étant semblable à celui de l'expérience précédente, il est inutile de le reproduire. En définitive, nous avons trouvé la chaleur de combustion.

Pour 1gr	7068cal,5
La moyenne de ces deux essais.	7068cal,0

Cela fait, pour 1 molécule = 46gr.

Chaleur de combustion.

C^2H^6O liq. (à 13°) + $3O^2 = 2CO^2 + 3H^2O$. { $+325^{Cal},13$ à volume constant. / $+325^{Cal},7$ à pression constante. }

La chaleur de combustion de l'alcool gazeux, vers 15°, calculée d'après les données de Regnault sur la chaleur de vaporisation à cette température, sera, dès lors, à pression constante :

$$+336^{Cal},8.$$

La *formation à partir des éléments :*

		Cal
C^2(diamant) + H^6 + O = C^2H^6O...	liquide..	+ 69,9
	gaz.....	+ 59,8
	dissous..	+ 72,4

D'après la discussion des données antérieures, M. Berthelot avait adopté jusqu'ici pour la chaleur de combustion de l'alcool liquide à pression constante, le nombre $+324^{Cal},5$ (*Annuaire du Bureau des Longitudes,* p. 661; 1892). L'écart, par rapport au nombre actuel, $325^{Cal},7$, est minime, et dès lors les nombreuses déductions formulées antérieurement pour la formation des corps dérivés de l'alcool subsistent sans changement.

Signalons, en particulier, la formation des éthers composés. D'après les expériences publiées par l'un de nous, expériences indépendantes de la mesure des chaleurs de combustion, cette formation absorbe environ $-2^{Cal},0$, *lorsqu'elle est rapportée à l'état dissous dans l'eau, pour l'acide, l'alcool et l'éther.*

Ce nombre ne peut être appliqué avec probabilité aux corps purs, c'est-à-dire isolés de l'eau, que dans le cas où la somme des chaleurs de dissolution de l'acide et de l'alcool est très voisine de celle de l'éther. Mais l'écart est notable, au contraire, pour les acides qui dégagent beaucoup de chaleur en s'hydratant, tels que les acides azotique

ou sulfurique, et il peut l'être aussi pour les acides ou les éthers qui affectent l'état solide.

II. — Acide formique, CH^2O^2.

L'acide employé était un acide cristallisable, préparé par M. Berthelot et conservé dans un ballon scellé à la lampe. A la suite des manipulations nécessaires pour l'extraire et le mettre en œuvre, il renfermait actuellement, d'après un dosage exact alcalimétrique : 0,84 centièmes d'eau excédante : il en a été tenu compte dans les calculs.

Pour brûler complètement l'acide formique, on a dû y ajouter le quart de son poids de camphre, dont il a été tenu compte.

D'après nos essais, 1^{gr} de camphre, en se dissolvant dans 17^{gr} d'acide formique pur, à $14°,5$, donne lieu à une absorption de $3^{cal},4$, quantité négligeable dans la mesure des chaleurs de combustion.

Trois combustions ont fourni, pour 1^{gr} d'acide formique liquide, les résultats suivants :

Première expérience.

Acide formique		$1^{gr},6304$
Camphre		0,4723
Coton-poudre		0,0381
t		$12°,4$
$\Sigma\mu$		2400
Δt brut		$2°,734$
Δt corrigé		$2°,799$
Q brut		6718^{cal}
Correction :	Fer	22,4
	Az O^3H	9,7
	Coton-poudre	86,5
	Camphre	4357
		$4475^{cal},6$
Q pour l'acide formique seul		$2242^{cal},4$
Pour 1^{gr}		$1375^{cal},4$

Deuxième expérience.

Acide formique	1^{gr},8715
Camphre	0,4681
Coton-poudre	0,0198
t	10°,7, etc.

On ne reproduira pas les détails déjà donnés pour la première expérience.

Q brut	6904^{cal},8
Q pour l'acide formique seul	2509^{cal},6
Pour 1^{gr}	1342^{cal},0

Troisième expérience.

Acide formique	2^{gr},0506
Camphre	0,5306
Coton-poudre	0,0220
t	12°,0
Q brut	7818^{cal},2
Q pour l'acide formique seul	2760^{cal},0
Pour 1^{gr}	1346^{cal},0

I	1375,4	Moyenne... 1354^{cal},5
II	1342,0	
III	1346,0	

Il faut y ajouter, pour tenir compte des 0,84 centièmes d'eau : + 11^{cal},3; ce qui donne 1365^{cal},8.

Cela fait, pour 1 molécule, $= 46^{gr}$ (état liquide).

Chaleur de combustion.

$$CH^2O^2 + O = CO^2 + H^2O : +62^{Cal},8, \text{ à volume constant}$$
$$+62^{Cal},5, \text{ à pression constante.}$$

Pour l'acide gazeux, vers 100°, on aurait + 67^{Cal},3.

Mais ce chiffre répond à une densité de vapeur anormale et trop forte, comme pour l'acide acétique, la molécule étant en grande partie doublée. Aussi ce chiffre

doit-il être accru notablement, si on le rapporte à une température plus élevée et telle que la densité gazeuse de l'acide formique soit redevenue normale. Si l'on adoptait le nombre trouvé pour la transformation de l'acide acétique gazeux redevenu normal par MM. Berthelot et Ogier, dans leurs recherches sur la chaleur spécifique gazeuse de ce corps (et de l'acide hypoazotique) (¹), la chaleur de combustion de l'acide formique, vers 200°, serait portée vers $72^{Cal},4$.

On déduit de ces données la *chaleur de formation de l'acide formique par les éléments :*

$$C\,(\text{diamant}) + H^2 + O^2 = CH^2O^2.$$

	Cal
Acide solide.........	+ 103,3
» liquide........	+ 100,8
» dissous........	+ 100,9
» gazeux, vers...	100° : + $96^{Cal},0$ 200° : + 90 environ (²)

Ce dernier chiffre est d'accord avec la décomposition exothermique (+ $4^{Cal},3$), constatée, par nos expériences, de la vapeur formique vers 200°, sous l'influence de la mousse de platine.

Rappelons que l'évaluation de la chaleur de combustion de l'acide formique liquide a varié de + 96^{Cal} (Favre et Silbermann) à + 60^{Cal} (Thomsen), avec diverses valeurs

(¹) *Annales de Chimie et de Physique,* 5ᵉ série, t. XXX, p. 382 et 406.

(²) A cette température de 200°, l'acide formique pur existe et ne se décompose que très lentement; la décomposition, même à 260°, exigeant vingt-cinq heures pour être complète. Elle produit d'abord de l'oxyde de carbone et de l'eau, avec absorption de chaleur (— 5^{Cal} d'après nos nouvelles mesures); et vers la fin, elle change de caractère et développe de l'acide carbonique et de l'hydrogène, en devenant exothermique (+ $4^{Cal},3$ env. d'après les mesures actuelles). Voir *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 58, et *Annales de Chimie et de Physique,* 4ᵉ série, t. XVIII, p. 44.

intermédiaires. Le chiffre actuel : $+ 62^{Cal},8$, nous paraît définitif.

Si l'on y ajoute la chaleur de neutralisation de l'acide formique par la potasse ($+ 13^{Cal},7$), on voit que l'absorption de l'oxyde de carbone par la potasse est déterminée par la réaction de cette dernière substance engendrant un sel, et qu'elle est accompagnée d'un dégagement de $+ 6^{Cal},8$.

La décomposition de l'acide formique, en oxyde de carbone et eau, par l'acide sulfurique, est provoquée par la chaleur d'hydratation de cet acide, qui fournit l'énergie complémentaire nécessaire; aussi cesse-t-elle, lorsque l'acide sulfurique est étendu.

III. Acide acétique, $C^2H^4O^2$.

L'échantillon mis en expérience contenait en centièmes 0,25 d'eau excédante (soit $\frac{1}{400}$), d'après le titrage alcalimétrique.

Voici les expériences de combustion :

Première expérience.

Acide acétique liquide		$2^{gr},4773$
Ampoule		$0^{gr},0317$
t		$13°,8$
$\Sigma\mu$		2400
Δt brut		$3°,566$
Δt corrigé		$3°,632$
Q brut		$8716^{cal},8$
Correction :	Fer	22,4
	AzO^3H	13,0
	Coton-poudre	72,0
		$107^{cal},4$
Q réel		$8609^{cal},4$
Pour 1^{gr}		$3475^{cal},3$

Deuxième expérience.

Acide acétique	1,4111
Ampoule	0,0324
t	13°,8, etc.
Q réel	4922,2
Pour 1^{gr}	$3488^{cal},2$

On a donc :

I	$3475^{cal},3$
II	3488,2
Moyenne	$3481^{cal},7$
Correction pour l'eau excédente.	8,7
	$3490^{cal},4$

L'acide acétique pur brûle bien dans la bombe, sans aucune addition.

On déduit de ces nombres, pour 1 molécule (liq.) = 60^{gr},

Chaleur de combustion.

$C^2H^4O^2 + 2O^2$
$= 2CO^2 + 2H^2O$.. $+209^{Cal},4$ { à volume constant et à pression constante.

Ce nombre s'écarte à peine de celui de Favre et Silbermann : $+210^{Cal},3$.

A l'état gazeux, vers 120° (densité de vapeur anormale), on aura : $+214^{Cal},2$ environ.

Vers 250°, la densité de vapeur étant devenue normale, on aura, d'après les mesures des chaleurs spécifiques du gaz acétique de MM. Berthelot et Ogier, citées plus haut : $+219^{Cal},3$.

La chaleur de formation depuis les éléments :

$$C^2\,(\text{diamant}) + H^4 + O^2 = C^2H^4O^2$$

	Cal
Acide acétique solide	+119,7
» liquide	+117,2
» dissous	+117,6
» gazeux, vers 120°	+112,1
» gazeux, vers 250°	+107,2

D'après ces nombres, la décomposition de l'acide acétique gazeux en formène et acide carbonique

$$C^2H^4O^2 = CH^4 + CO^2$$

serait exothermique ($+ 6^{Cal}$) à 250° et au-dessus.

Mais elle le devient bien davantage, comme nous avons eu occasion de le dire, en présence d'un excès d'alcali, parce que la production d'un carbonate alcalin sature 2 équivalents de base, au lieu d'un seul, neutralisé dans un acétate.

Les déductions que nous avons eu occasion de présenter jusqu'ici, relativement à la formation de l'acide acétique par oxydation, à sa réduction totale par l'acide iodhydrique et à ses diverses réactions, subsistent sans aucun changement.

Quoi qu'il en soit, nous adopterons désormais les données précédentes dans nos études.

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DU CHLORAL.

CHLORALDIFORMIAMIDE;

PAR A. BÉHAL ET E. CHOAY (1).

Nous avons, dans un Mémoire précédent, étudié l'action de la chaleur sur le chloral ammoniaque, et nous avons montré qu'il se formait du chloroforme, de l'eau, de l'ammoniaque, du chloralimide, de l'isochloralimide et, enfin, du chloraldiformiamide.

Nous allons exposer maintenant les résultats que nous avons obtenus en étudiant la décomposition faite à froid du chloral ammoniaque.

(1) Travail fait au laboratoire de M. Friedel.

Le chloral ammoniaque, obtenu par l'action du gaz ammoniac sec sur le chloral, ou solution chloroformique refroidie, est purifié par recristallisation dans le chloroforme, puis séché dans le vide sulfurique. La poudre cristalline ainsi obtenue s'altère lentement; le composé se ramollit, puis se liquéfie; il se sépare une couche plus légère, possédant une forte odeur ammoniacale; puis il se forme un dépôt cristallin. L'altération est très lente; quelques-unes de nos expériences ont duré plus d'une année. Quoi qu'il en soit, voici comment nous avons opéré pour étudier les produits de la réaction : on sépare par décantation la couche supérieure; elle est formée d'une solution aqueuse de gaz ammoniac renfermant en dissolution du chlorhydrate d'ammoniaque. La couche inférieure est jetée sur un disque et essorée à la trompe pour séparer le liquide des cristaux qui se sont déposés. L'essorage est long, le liquide étant sirupeux. On lave ces cristaux avec un peu d'alcool, on continue le lavage avec de l'eau distillée qui dissout une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque. Le résidu, qui est blanc, est constitué par du chloraldiformiamide, comme nous l'établirons tout à l'heure. Le liquide sirupeux, distillé au bain-marie, donne une proportion considérable de chloroforme, et le résidu de cette distillation, abandonné à lui-même, fournit de nouveau, au bout d'un certain temps, une nouvelle quantité de chloraldiformiamide et de chloroforme.

Voici les rendements que nous avons obtenus dans une de nos expériences :

En abandonnant à lui-même, pendant huit mois, 1250^{gr} de chloral ammoniaque, on a obtenu de premier jet, 90^{gr} de chloraldiformiamide; de second jet, en abandonnant le résidu trois mois, 28^{gr}.

Enfin, le résidu laisse déposer encore à l'heure actuelle du chloraldiformiamide.

On peut extraire le chloraldiformiamide du résidu de

la préparation du chloralimide. Il suffit de l'épuiser par de grandes quantités d'eau bouillante. Celle-ci, par refroidissement, laisse déposer le chloraldiformiamide.

Ce dépôt se fait d'une façon irrégulière, tantôt tout de suite, tantôt au bout de vingt-quatre, parfois de quarante-huit heures, quelquefois, enfin, au bout d'un temps plus considérable encore. Il se présente généralement sous la forme de plaques plus ou moins colorées. On le décolore en le faisant bouillir en solution aqueuse avec du noir animal. Les cristaux sont dissous ensuite dans l'acide acétique qui est un des meilleurs dissolvants de ce corps. On peut le faire recristalliser dans l'eau qui donne des prismes assez volumineux, ou dans l'alcool qui l'abandonne à l'état de lamelles. Le chloraldiformiamide est presque insoluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool absolu, surtout à chaud, très soluble dans l'éther. Il fond à 216°-217°, puis se décompose un peu au-dessus en dégageant des gaz et en noircissant.

Il répond à la formule $C^4Cl^3H^5Az^2O^2$.

	I	II
Substance	0,5714	0,7360
CO^2	0,4626	0,5968
H^2O	»	0,1628
C pour 100	22,12	22,11
H pour 100	»	2,45

	Théorie pour $C^4Cl^3H^5Az^2O^2$.
C pour 100	21,86
H pour 100	2,27

Dosages de chlore.

	I	II	III
Substance	0,3065	0,3302	0,2896
Ag Cl	0,5952	0,6467	0,5705
Cl pour 100	48,11	48,45	48,71

	Théorie pour $C^4Cl^3H^4Az^2O^2$.
Cl pour 100	48,51

Dosages d'azote.

Substance	0,5313	0,3184	0,3160
t	21°,5	11°	13°
P	758^{mm},5	763^{mm}	770^{mm}
v	58^{cc}	34^{cc}	38^{cc},6
Poids d'azote	0,0658532	0,0407048	0,040272
Az pour 100	12,39	12,78	12,73

	Théorie pour $C^4Cl^3H^4Az^2O^2$.
Az pour 100	12,75

Sa grandeur moléculaire a été déterminée par la méthode de Raoult; sa faible solubilité dans les dissolvants cristallisables nécessite l'emploi de l'acide acétique. On est obligé d'opérer sur une solution peu concentrée :

Point de congélation de l'acide	13°,91
Poids de substance	2,0310
Poids de solvant	100^{gr}
Point de la congélation de la solution	13°,59

$$M = 39 \times \frac{2,031}{0,32} = 247.$$

Le poids moléculaire pour $CCl^3\text{-}CH{=}(AzH\text{-}COH)^2$ est de 219,5.

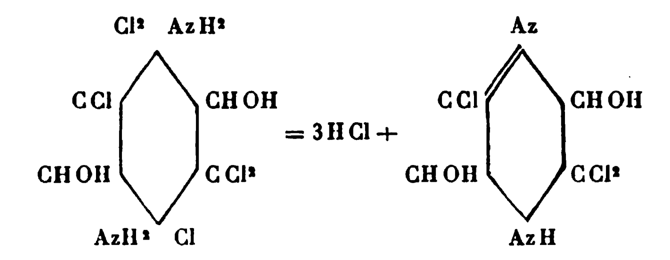
Ce chiffre n'est pas, comme on le voit, très satisfaisant.

Chauffé, en solution alcoolique, avec du chlorure de platine, il donne naissance à un dédoublement partiel; il se précipite, en effet, du chloralplatinate d'ammoniaque :

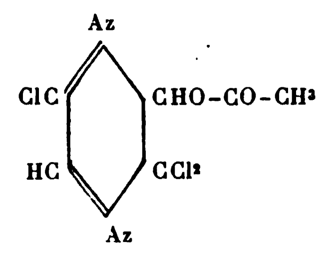
Substance	0,5247
Pt	0,2238
Pt pour 100	42,65

	Théorie pour $(AzH^4Cl)^2PtCl^4$.
Pt pour 100	43,85

En considérant les conditions de sa formation, c'est-à-dire sa production, en même temps qu'il y avait séparation de chlorhydrate d'ammoniaque, nous avions supposé que 2 molécules de chloralammoniaque entraient en réaction de la façon suivante :



ce qui en faisait une didéhydrotrichlorodioxypipérazine. De plus, l'action de l'anhydride acétique appuyait cette façon de voir ; en effet, on obtenait un dérivé monoacétylé en même temps qu'il y avait élimination d'une molécule d'eau, et l'on pouvait représenter parfaitement ce dérivé par la formule suivante :



Mais des réactions ultérieures ont montré l'inexactitude de cette façon de voir.

Voyons d'abord la préparation et les propriétés du dérivé acétylé.

Si l'on chauffe, en tube scellé, à 150°, ou bien encore au réfrigérant ascendant, le chloraldiformiamide avec un excès d'anhydride acétique, on obtient, en maintenant l'ébullition pendant trois ou quatre heures, un corps extrêmement peu soluble dans la plupart des dissolvants, excepté dans l'acide acétique. Ce corps se dépose de ce dissolvant sous la forme de longues aiguilles qui dérivent d'un prisme dont l'angle est voisin de 90°.

Il ne fond pas sans se décomposer, et il ne s'altère qu'à haute température. Il émet alors des vapeurs, qui se condensent dans l'atmosphère sous forme lanugineuse, et ressemblent tout à fait à l'oxyde de zinc; il se sublime en même temps de fines aiguilles qui se déposent très près de la substance, et il reste un charbon noir. On perçoit une odeur nette d'acide acétique et de formiamide.

L'analyse du dérivé acétylé donne les chiffres suivants :

	I.	II.
Substance	0,5496	0,4162
CO^2	0,5857	0,4511
H^2O	»	0,1248
C pour 100	29,06	29,62
H pour 100	»	3,2

	Théorie pour $C^6Cl^3H^5Az^2O^2$.
C pour 100	29,56
H pour 100	2,05

Dosages de chlore.

	I.	II.	III.
Substance	0,3188	0,3398	0,3070
AgCl	0,5630	0,5970	0,5435
Cl pour 100	43,68	43,46	43,77

	Théorie pour $C^6Cl^3H^5Az^2O^2$.
Cl pour 100..............................	43,73

CONSTITUTION DU CHLORALDIFORMIAMIDE.

Nous avons établi la constitution de ce composé en étudiant ses produits de dédoublement et en faisant ensuite la synthèse directement en combinant le chloral avec la formiamide.

Voyons d'abord les produits de dédoublement :

Lorsqu'on chauffe, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, le chloraldiformiamide avec une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique, on observe que le composé se dissout peu à peu; quand la dissolution est complète, on chauffe encore pendant environ une demi-heure; on laisse refroidir le liquide aqueux, on épuise par l'éther, puis on agite l'éther lui-même avec une solution aqueuse concentrée de carbonate de potasse; on le sèche sur le chlorure de calcium et enfin on le distille. Il laisse un résidu ayant l'odeur du chloral, qui distille vers 100°, se décompose par la potasse en chloroforme et formiate, et donne un hydrate cristallisé, qui se forme, au reste, en partie dans la distillation; la dessiccation sur le chlorure de calcium étant imparfaite, c'est du chloral.

La solution de carbonate de potasse neutralisée ne réduit pas le nitrate d'argent ni la liqueur de Fehling.

La liqueur chlorhydrique elle-même, neutralisée, donne des résultats négatifs : il n'y a pas d'acide formique; mais la solution aqueuse renferme du chlorhydrate d'ammoniaque.

L'acide formique qui devait prendre naissance s'est détruit et a donné de l'oxyde de carbone.

On l'a démontré, en effet, en opérant en liqueur alcoolique, ce qui a donné du formiate d'éthyle.

On opère sur 10gr de chloraldiformiamide 10gr d'alcool absolu et l'on sature d'acide chlorhydrique gazeux. On neutralise avec précaution par le carbonate de potasse et l'on distille. Il passe, avant 60°, un liquide plus léger que l'eau, assez soluble dans ce véhicule, possédant l'odeur de formiate d'éthyle. Ce composé, saponifié par la potasse, réduit la liqueur de Fehling. Ce sont bien là les propriétés du formiate d'éthyle.

L'acide sulfurique se comporte comme l'acide chlorhydrique.

Il restait maintenant à démontrer synthétiquement que le composé était bien du chloraldiformiamide. Pour cela, on a chauffé à feu nu, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant :

Chloral anhydre	7gr
Formiamide	5gr

Le mélange s'est échauffé fortement à froid; on a maintenu l'action de la chaleur jusqu'à ce que l'on ait vu se former un dépôt abondant dans le ballon chaud. On a repris la masse par l'eau, décoloré la solution à l'ébullition par le noir animal. Il s'est déposé un produit fusible à 214°; une nouvelle cristallisation dans l'acide acétique a donné le point de fusion 216°-217°.

Le produit qui s'est formé dans ces conditions est identique au produit de la décomposition spontanée du chloral ammoniaque; son mode de synthèse peut être représenté par la formule suivante

$$CCl^3CHO + 2HCOAzH^2 = H^2O + CCl^3-CH\begin{cases} AzH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H \\ AzH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H, \end{cases}$$

ce qui en fait le chloraldiformiamide.

Il reste maintenant à chercher la constitution du dérivé obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur le choral-

diformiamide. Nous avons montré que l'on obtenait ainsi un dérivé monoacétylé, en même temps qu'il y avait élimination d'une molécule d'eau. Voyons quelles sont les hypothèses que l'on peut faire sur la constitution de ce dérivé. La molécule d'eau peut être enlevée à un même résidu de formiamide, en même temps que le second donnerait un dérivé d'une amide secondaire.

Voici le schéma du produit correspondant à cette hypothèse

CO.CH³
Az – CH
CCl³-CH < ‖ O ;
Az ≡ C

on aurait ainsi créé une fonction carbylamine.

La grandeur moléculaire ne permet pas de supposer que c'est un trimère de ce composé, le groupe carbylamine s'étant condensé trois fois. Voici, en effet, la détermination expérimentale. On a opéré dans le phénol, qui était le seul dissolvant cristallisable permettant d'employer la méthode de Raoult :

Point de fusion du phénol.......	37°,18
Poids de substance.............	0,5975
Poids de phénol................	52,7315
Point de congélation	36°,83

$$\text{Dont } M = 67{,}5 + \frac{1{,}133}{0{,}35} = 218$$

La seconde hypothèse que l'on peut faire, c'est que l'élimination de l'eau porte sur les deux résidus de formiamide de la molécule en formant un noyau

CO-CH³
Az-C = O
CCl³ — CH < |
Az=CH .

Acétyl, 2 trichlométhyl, 5 cétométadiazol.

Dans ce cas, ce corps présenterait probablement une résistance assez considérable aux réactifs puisqu'il possède un noyau ; or, il se dédouble sous l'influence de l'acide chlorhydrique en donnant de l'acide acétique, du chloral, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'oxyde de carbone.

On chauffe pendant vingt minutes avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, 10^{gr} de dérivé acétylé, on distille ; le produit distillé est neutralisé par le carbonate de potasse et épuisé à l'éther. Celui-ci abandonne un liquide qu'on caractérise comme chloral par la formation de chloroforme et de formiate sous l'influence de la potasse. La solution de carbonate de potasse, légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique et épuisée au moyen de l'éther, donne de l'acide acétique reconnaissable à son odeur et aussi à celle de son éther éthylique. Cette liqueur éthérée, qui devrait renfermer de l'acide formique s'il y en avait, ne réduit pas les réactifs cupriques et argentiques. Le résidu de l'épuisement par l'éther évaporé à sec dans le vide, et repris par l'alcool absolu, n'abandonne qu'une trace de chlorhydrate d'ammoniaque.

Dans le cas où il y aurait eu un noyau, la soudure des deux restes formiamide aurait dû donner naissance à un corps en C^2, probablement l'acide glyoxylique

$$COOH\text{-}CHO(H^2O).$$

Or, on ne trouve rien de tel. Si l'on chauffe le dérivé acétylé, en solution dans l'alcool, avec de la poudre de zinc, on observe une vive réaction ; en opérant dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on a isolé de la paraldéhyde venant de la réduction du résidu chloral et de la condensation de l'aldéhyde formée en présence du chlorure de zinc et on a obtenu en même temps de l'acétamide. Ce sont les seuls produits que l'on ait pu obtenir en quantité suffisante pour les caractériser.

Il suit de là que le peu de stabilité du composé, les

produits de son dédoublement paraissent devoir faire écarter l'hypothèse de la formation d'un noyau.

Il ne reste donc que la première, qui d'ailleurs explique parfaitement les faits, mais qu'il ne nous a pas été possible d'appuyer davantage par l'expérience; nous la considérons néanmoins comme la plus probable.

Quelle est la genèse du chloraldiformiamide dans la décomposition du chloral ammoniaque? Voici, nous semble-t-il, la façon la plus simple d'expliquer cette réaction.

Sous l'influence du temps, deux molécules de chloral ammoniaque se scindent en donnant du chloroforme et de la formiamide

$$2\,CCl^3\text{-}CH\!\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown AzH^2\end{smallmatrix} = 2\,CHCl^3 + 2\,H\text{-}CO\text{-}AzH^2.$$

La formiamide formée réagit à son tour sur une molécule de chloral ammoniaque en donnant de l'eau, de l'ammoniaque et du chloraldiformiamide

$$CCl^3\cdot CH\!\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown AzH^2\end{smallmatrix} + 2\,HCO\text{-}AzH^2$$
$$= H^2O + AzH^3 + CCl^3CH\!\begin{smallmatrix}\diagup AzH\text{-}COH\\ \diagdown AzH\text{-}COH\end{smallmatrix}.$$

Tous ces produits se retrouvent dans la décomposition du chloral ammoniaque, chloroforme, eau, ammoniaque. De plus, on constate la production d'une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque due à une réaction accessoire, à l'action de l'ammoniaque sur le chlore des dérivés chlorés en présence.

COMBINAISONS DU CHLORAL ET DE LA PHÉNYLMÉTHYL-PYRAZOLONE.

L'hydrate de chloral forme, avec la phényldiméthylpyrazolone, deux combinaisons nettement définies. L'une

renferme une molécule d'hydrate de chloral pour une molécule de pyrazolone ; la seconde renferme deux molécules d'hydrate de chloral pour une molécule de pyrazolone.

Nous désignons pour plus de simplicité, dans ce qui va suivre, la première de ces combinaisons sous le nom de *monochloralantipyrine* et la seconde sous celui de *bichloralantipyrine*.

Monochloralantipyrine.

Préparation. — On dissout, dans 50^{gr} d'eau, 47^{gr} d'hydrate de chloral et 53^{gr} de phényldiméthylpyrazolone dans une même quantité de solvant. On mélange les deux solutions. Il se produit immédiatement un liquide huileux, plus lourd que l'eau; le liquide cristallise lentement si on l'abandonne à lui-même, plus rapidement si on l'amorce avec un cristal d'une opération antérieure. Tout le liquide se prend en une masse de volumineux cristaux incolores. On décante l'eau et on sèche les cristaux sur du papier à filtrer en opérant à froid.

Le rendement est voisin de celui qu'indique la théorie; cependant, si l'on se sert plusieurs fois des eaux mères pour faire de nouvelles opérations, celles-ci laissent déposer un peu d'un liquide visqueux.

Les cristaux donnent à l'analyse les chiffres suivants :

Substance	0,3521
CO^2	0,5695
H^2O	0,1414
C pour 100	44,11
H pour 100	4,45

	Calculé pour $C^{13}H^{15}Cl^3Az^2O^3$.
C pour 100	44,13
H pour 100	4,24

Dosage de chlore.

Substance....................	0,2424
AgCl.......................	0,2992
Cl pour 100...................	30,53
Théorie......................	30,13

Dosage d'azote.

Substance....................	0,8440
V d'Az......................	59,2
T »	13°
P »	756
Az pour 100..................	8,09
Théorie......................	7,92

Ce composé fond à 67°-68°.

Sa solubilité, déterminée en opérant la dessiccation à froid sur l'acide sulfurique, montre qu'à 14°, 100^{gr} d'eau en dissolvent 7,85.

Ce corps, abandonné à l'air sec, s'effleurit en perdant de l'eau, il change alors de constitution, mais l'altération n'est que superficielle et est très lente. Maintenu à une température un peu supérieure à son point de fusion, il perd de l'eau et change peu à peu de constitution. On voit le liquide d'abord limpide se troubler et laisser déposer peu à peu des cristaux ; la transformation est intégrale au bout d'un temps variable avec l'élévation de la température.

Parfois si l'on chauffe un peu au-dessus de 100°, le produit se colore en rouge. Le corps ainsi formé est purifié par cristallisation dans l'alcool fort ; il est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool froid, mais soluble dans l'alcool à 95° bouillant qui le laisse déposer en petits cristaux. Le corps ainsi obtenu fond à 186°-187°. Il répond à la formule d'un produit de déshydratation.

Dosage de chlore.

Substance	0,3209
AgCl	0,4198
Cl pour 100	32,34

	Calculé pour $C^{13}H^{13}Az^{2}Cl^{3}O^{2}$.
Cl pour 100	31,74

Ce composé a déjà été décrit imparfaitement par M. Reuter (¹) qui l'avait confondu avec le précédent. Il ne se colore que faiblement en jaune sous l'influence du perchlorure de fer.

Le monochloralantipyrine en solution aqueuse donne, avec le perchlorure de fer, une coloration rouge de sang analogue à celle que donne l'antipyrine. La potasse, à chaud, le décompose en donnant naissance à du chloroforme. Il réduit à chaud la liqueur de Fehling.

Est-il nécessaire, pour provoquer la combinaison du chloral et de l'antipyrine, d'opérer en solution très concentrée, ou bien la combinaison se fait-elle en solution même très étendue ?

Ce dernier fait nous paraît hors de doute. En effet, si l'on opère avec des solutions de chloral et d'antipyrine faites de telle sorte que la combinaison formée reste en solution, on observe, en plaçant le mélange dans le vide sulfurique, le dépôt de cristaux de monochloralantipyrine aussitôt que la limite de solubilité est atteinte.

De quelle façon se fait la combinaison ?

Il est évident que nous n'avons pas affaire à une combinaison moléculaire. On peut, en effet, faire cristalliser le composé successivement dans différents solvants sans que sa composition varie. Le corps étant une combinaison

(¹) *Apoth. Zeit.*, janv. 1890

proprement dite, où s'est fixée la molécule d'hydrate de chloral? Les propriétés du noyau n'étant pas altérées, il est vraisemblable que celui-ci n'a pas été modifié et que c'est l'un des atomes d'azote trivalent qui est passé à l'état pentavalent. Les raisons qui appuient cette manière de voir sont, indépendamment de celle que nous venons de dire : la conservation du groupement chloral, et, en second lieu, l'existence d'une seconde combinaison de chloral et d'antipyrine renfermant deux molécules d'hydrate de chloral, le noyau ayant lui-même deux atomes d'azote.

L'hydrate de chloral peut se fixer soit par l'intermédiaire d'un oxhydryle, soit directement par le carbone, un oxhydryle étant détaché et se fixant sur l'atome d'azote ([1]).

$$\begin{array}{l} CH^3-C=CH \\ \quad | \qquad | \\ CH^3-Az \quad C=O \\ \qquad \diagdown \ \diagup \qquad\quad H \\ \qquad Az-O-\overset{|}{C}-CCl^3, \\ \qquad | \diagdown \qquad \overset{|}{O} \\ \qquad | \quad \diagdown \ \ \overset{|}{H}H \\ \qquad C^6H^5 \quad (1). \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH^3-C=CH \\ \quad | \qquad | \\ CH^3-Az \quad C=O \\ \qquad \diagdown \ \diagup \qquad H \\ \qquad Az-\!\!-C\Big\langle {OH \atop CCl^3}. \\ \qquad | \diagdown OH \\ \qquad C^6H^5 \quad (2) \end{array}$$

Pour chercher à laquelle de ces deux formules nous devons donner la préférence, nous avons fait réagir l'anhydride acétique. Celui-ci, chauffé à reflux pendant deux heures, avec le monochloral antipyrine et une trace de chlorure de zinc, donne naissance à un composé nouveau qu'on purifie de la façon suivante. On ajoute de l'eau à la solution dans l'anhydride acétique; il se précipite un corps que l'on fait recristalliser dans l'alcool.

([1]) Nous n'avons pas émis la troisième hypothèse où ce serait l'atome d'hydrogène fixé directement au carbone qui entrerait en jeu; il est, comme on sait, en général, moins mobile que les autres et il paraît vraisemblable que ce n'est pas de cette manière que s'est faite la combinaison.

Il fond, ainsi préparé, à 154°-155°.

Il répond à la formule $C^{15}H^{15}Cl^{3}O^{3}Az^{2}$. Ce qui en fait un dérivé monoacétylé.

Dosage de carbone.

Substance	0,4136
CO^2	0,7168
H^2O	0,1548
C pour 100	47,26
H pour 100	4,15

	Théorie pour $C^{15}H^{15}Cl^{3}O^{3}Az^{2}$.
C pour 100	47,68
H pour 100	3,97

Dosage de chlore.

Substance	0,4667
Ag Cl	0,5215
Cl pour 100	27,64
Cl pour 100 (calculé)	28,21

Deuxième dosage.

Substance	0,6138
Ag Cl	0,7041
Cl pour 100	28,36

Nous voyons donc que l'anhydride acétique a eu pour effet d'enlever une molécule d'eau et de donner en même temps un dérivé acétylé.

Cela nous permet d'établir qu'il y a plus de probabilité pour que la molécule de chloral se soit fixée sur l'atome d'azote, comme l'indique le schéma (2).

Voici, du reste, comment se ferait la réaction. Une molécule d'eau serait enlevée et donnerait naissance à un alcool non saturé qui, par une transposition moléculaire, donnerait naissance à une amide dérivée de l'acide tri-

chloracétique. L'anhydride acétique réagirait sur cette amide en donnant une amide secondaire.

```
CH³-C=CH                         CH³-C=CH
    |   |                            |   |
CH³Az  C=O                       CH³Az  C=O
   \  /                              \  /
    Az=C</OH  ,                      AzH-C<//O   ,
     |    \CCl³                       |     \CCl³
    C⁶H⁵                             C⁶H⁵

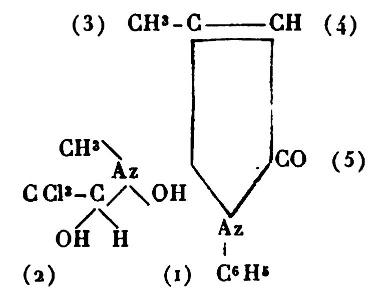
        (3)  CH³-C=CH   (4)
                 |   |
             CH³Az  C=O  (5)
             (2)  \  /
                   Az</CO-CCl³  .
              (1)  |  \CO-CH³
                  C⁶H⁵
```

Est-il permis de chercher sur quel atome d'azote est fixé le chloral? Sans qu'on puisse donner pour cela des raisons absolues, il paraît vraisemblable qu'il doive se fixer sur l'atome d'azote qui renferme le méthyle.

En effet, la molécule du chloral est électronégative, elle tend à se fixer sur l'atome d'azote le plus électropositif, c'est-à-dire que la molécule de chloral à fonction acide a tendance à se fixer sur l'atome d'azote le plus basique. Or l'atome 1 renferme un groupe phényl électronégatif, il est en contact avec un groupement électronégatif cétonique qu'on peut également envisager comme un résidu d'acide (amide). Cette influence n'est pas sans action sur l'atome d'azote.

L'atome d'azote (2) est, au contraire, uni à un méthyle et l'on sait que les groupements alcooliques n'affaiblissent pas les propriétés basiques de l'ammoniaque comme les résidus phényliques, il en découle donc que la molécule de chloral se fixera de préférence sur l'atome d'azote (2). Le produit de déshydratation serait, d'après ce que nous avons dit, une amide trichloracétique. Voici du reste

leurs formules probables de constitution avec leurs noms.



Monochloralantipyrine.

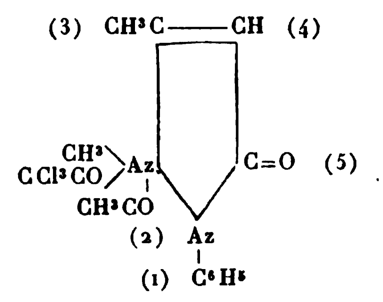
1, phényl. — 2, méthylchloralhydrate. — 3, méthyl. — 5, pyrazolone.

(3) CH³-C——CH (4)

CH³
Az
C Cl³-CO H
C=O (5)
(2) Az
C⁶H⁵ (1)

Déhydrochloralantipyrine.

1, phényl. — 2, méthyltrichloracétyl. — 3, méthyl. — 5, pyrazolone.



1, phényl. — 2, méthyl, acétyl, trichloracétyl. — 3, méthyl. — 5, pyrazolone.

Dans le cas où ces formules exprimeraient la réalité, il en résulterait que le dérivé acétylé obtenu avec le monochloral antipyrine devrait être identique avec celui que l'on doit pouvoir préparer avec le produit de déshydratation de ce même monochloralantipyrine. Or l'expérience vérifie cette prévision. Si l'on chauffe, en effet, pendant deux heures à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux le trichloralacétyldiméthylphénylpyrazolone avec de l'anhydride acétique, on obtient le même dérivé fusible à 154°-155°. Il suffit de le faire cristalliser dans l'alcool à 90° pour l'avoir à l'état de pureté.

Le dérivé monacétylé ne donne plus avec le perchlorure de fer la coloration rouge de sang caractéristique de l'antipyrine.

Bichloralantipyrine.

On prépare ce composé en traitant l'antipyrine, en solution aqueuse, par un peu plus de deux molécules de chloral; on opère en solution concentrée. Le liquide huileux qui se précipite cristallise très rapidement sous forme de prismes aciculaires. Il répond à une combinaison de deux molécules d'hydrate de chloral pour une molécule d'antipyrine.

Dosages de chlore (méthode à la chaux).

	I.	II.
Substance	0,4257	0,1846
AgCl	0,7106	0,3055
Cl pour 100	41,22	40,94

	Théorie pour $C^{11}H^{12}Az^2O(C^2H^3Cl^3O^2)^2$.
Cl pour 100	41,04

Dosages de carbone et d'hydrogène.

Substance	0,3663
CO^2	0,4738
H^2O	0,1227
C pour 100	35,27
H pour 100	3,72
Substance	0,4261
CO^2	0,5424
H^2O	0,1309
C pour 100	34,71
H pour 100	3,41

	Théorie.
C pour 100	34,68
H pour 100	3,46

Dosage d'azote.

Substance	0,3959
Volume d'azote	$18^{cc},6$
t	16
H	769
Az pour 100	5,54

	Théorie.
Az pour 100	5,39

La solubilité de cette combinaison est plus considérable que celle de la combinaison à molécules égales. 100^{cc} dissolvent à 14° $9^{gr},98$ de substance. On a opéré la dessiccation à froid dans le vide en présence d'acide sulfurique.

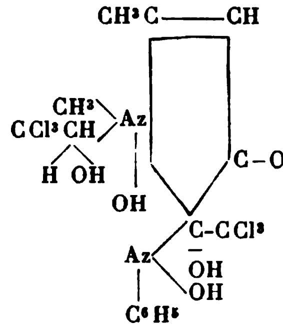
Ce composé éprouve de la part de l'eau une dissociation qui croît avec la quantité de liquide employé. Si l'on fait une solution aqueuse saturée de ce corps, les premiers cristaux qui se déposent sont du monochloralantipyrine, comme le montre le dosage de chlore.

Substance	0,4159
AgCl	0,5195
Cl pour 100	30,89

	Théorie pour $C^{11}H^{12}Az^2O(C^2H^3Cl^3O^2)$.
Cl pour 100	30,13

Le bichloralantipyrine possède, chose remarquable, le même point de fusion que le monochloralantipyrine. Il fond à 67°-68°. Il donne, avec le perchlorure de fer, la réaction de l'antipyrine; avec la potasse il fournit à chaud un dégagement de chloroforme.

D'après ce que nous avons dit plus haut pour le monochloralantipyrine, sa formule de constitution probable serait



Le monochloralantipyrine et le bichloralantipyrine sont doués d'activité physiologique. Ils ont été expérimentés par M. le Dr E. Gley [1] qui a trouvé qu'ils agissaient à la façon du chloral, et, chose remarquable, que ces deux composés, renfermant des quantités si différentes de chloral, possédaient sous le même poids sensiblement la même toxicité.

Le monochloralantipyrine est employé actuellement en médecine comme analgésique et antithermique, où on le désigne sous le nom d'*hypnal*.

---

[1] E. GLEY, *Soc. Biol.*, (9), t. II, p. 371.

SUR LE DOSAGE DE L'EXTRAIT LAISSÉ PAR L'ÉVAPORATION DU VIN;

PAR M. J.-A. MULLER.

Tous ceux qui se sont occupés d'analyses de vin savent que la détermination du résidu laissé par l'évaporation de ce liquide, au bain-marie, est une opération qui manque de précision. Les poids obtenus en opérant ainsi dépendent, en effet, d'un certain nombre de facteurs : durée de chauffage du résidu après l'évaporation de l'alcool et de la majeure partie de l'eau, composition du vin, principalement en ce qui concerne sa richesse en glycérine, forme de la capsule employée, etc. De plus, l'extrait chauffé à l'air s'oxyde et la quantité d'oxygène qu'il peut absorber dépend à peu près des mêmes facteurs que ceux qu'on vient d'indiquer.

L'évaporation du vin dans le vide sec, préconisée par M. Magnier de la Source (1), donne, au contraire, des nombres bien concordants, à la condition d'opérer sur un faible volume de liquide, comme le recommande ce chimiste.

La dessiccation du résidu est alors achevée au bout de quatre à six jours.

Mais, en n'opérant l'évaporation que sur 1^{gr} à $1^{gr},5$ de vin, comme le recommande M. Magnier de la Source, les pesées de l'extrait sec doivent être faites avec beaucoup d'exactitude. On verra plus bas qu'on obtient des nombres plus précis en prenant une quantité de vin plus considérable et en corrigeant le poids de l'extrait obtenu.

Afin de diminuer la durée de l'évaporation du vin et de

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXVI, p. 488; 1876.

la dessiccation de l'extrait, M. L. de Saint-Martin a proposé (1) d'évaporer 5^{cc} de ce liquide vers 48°-50°, dans un courant d'air sec, à faible tension (5^{cm} de mercure). D'après l'auteur, la dessiccation ne dure ainsi que quatre à six heures ; mais les nombres obtenus ne concordent ni avec ceux que donne l'évaporation du vin dans le vide sec, ni avec ceux obtenus au bain-marie.

Cependant le poids précis de l'extrait dans le vide sec, à froid, et celui du résidu laissé par l'évaporation du vin à 100°, jusqu'à poids constant, sont des nombres très utiles à connaître. Or, j'ai cherché à réaliser les conditions nécessaires pour y arriver, et je vais indiquer successivement comment il convient de déterminer le poids de l'extrait dans le vide sec, à froid, et celui du résidu à 100°.

DÉTERMINATION DU POIDS DE L'EXTRAIT LAISSÉ PAR L'ÉVAPORATION D'UN VIN DANS LE VIDE SEC, A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE.

L'évaporation du vin dans le vide sec, dans un grand verre de montre, permet d'arriver à des nombres bien plus concordants que ceux obtenus au bain-marie, dans les conditions ordinaires.

Cependant, quand le poids de l'extrait dépasse 100^{mgr} ou 150^{mgr}, la dessiccation dans le vide dure plus de huit jours. Ainsi 10^{cc} d'un vin rouge renfermant $6^{gr},406$ de glycérine par litre ayant été évaporés et le résidu desséché sur l'acide sulfurique, dans le vide, pendant trois jours, ce résidu a encore perdu, pendant les trois premiers jours sur l'anhydre phosphorique, $0^{mgr},4$ de son poids, par jour. Après une vingtaine de jours, cette perte n'a plus été que de $0^{mgr},15$ par jour. Réduites à ce taux, les pertes deviennent sensiblement proportionnelles au temps et, dans ces conditions, la dessiccation peut être considérée comme achevée ; car la faible vaporisation que l'on observe alors est

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris,* t. XXXVI, p. 139.



due à la volatilisation de la glycérine et des corps à faible tension de vapeur contenus dans le vin.

Quand on a un vin très riche en glycérine, l'évaporation dans le vide et la dessiccation subséquente du résidu durent assez longtemps, et, dans ce cas, il est nécessaire de tenir compte de la glycérine vaporisée.

Afin de déterminer la grandeur du terme correctif pour un liquide relativement très riche en glycérine, j'ai composé les trois mélanges suivants :

		cc
Mélange I.	Vin rouge normal, à 6gr,406 de glycérine par litre	98,53
	Glycérine sèche (1gr,9853)	1,47
		100,00

Mélange II. Vin glycériné I dilué à moitié avec de l'eau.
Mélange III. Vin glycériné I dilué au quart.

10cc de chacun de ces mélanges ont été évaporés dans le vide, et le résidu fut séché sur l'acide sulfurique, d'abord, pendant une semaine, puis sur l'anhydride phosphorique pendant six semaines, à une température d'environ 15°. Les extraits ont été pesés après trois et sept semaines ; voici les poids obtenus :

Mélanges soumis à l'évaporation.	Poids des extraits après 3 semaines.	Poids des extraits après 7 semaines.	Différences.
	mgr	mgr	mgr
I........	471,5	456,9	14,6
II.......	235,7	228,7	7,0
III......	118,6	117,1	1,5

Les différences observées entre les poids des extraits après trois et sept semaines sont dues principalement à la volatilisation de la glycérine. Comme l'évaporation de l'alcool et de la majeure partie de l'eau contenus dans ces mélanges ne dure guère qu'un jour, on peut admettre, sans erreur sensible, que cette volatilisation de glycérine commence dès le second jour de la mise du vin sous cloche,

dans le vide sec; c'est-à-dire qu'elle se fait en même temps que le résidu finit par se déshydrater. Dans ce cas, les termes correctifs à ajouter aux poids des extraits après trois semaines, pour obtenir le poids de l'extrait corrigé, c'est-à-dire le poids qu'on aurait obtenu si une partie de la glycérine ne s'était pas vaporisée, sont les suivants :

Mélanges soumis à l'évaporation.	Poids de l'extrait après 3 semaines.	Termes correctifs.	Poids de l'extrait corrigé.
	mgr	mgr	mgr
I........	471,5	10,4	481,9
II.......	235,7	5,0	240,7
III......	118,6	1,0	119,6

En adoptant le même genre de correction pour l'extrait du vin normal qui entre dans la composition du vin glycériné, on a trouvé sur 10^{cc}, $288^{mgr},1$ pour le poids de l'extrait corrigé, soit $283^{mgr},9$ sur $9^{cc},853$ de vin. Or, si l'on ajoute ces $283^{mgr},9$ de résidu aux $198^{mgr},5$ de glycérine ajoutée aux $9^{cc},853$ de vin normal, on trouve pour somme le nombre 482,4 qui se confond, à $0^{mgr},5$ près, avec le poids 481,9 de l'extrait corrigé relatif au vin glycériné.

Il en résulte que le mode de correction adopté plus haut donne des résultats précis, même pour des liquides renfermant une quantité de glycérine bien supérieure à celle des vins les plus riches en cet alcool.

Bien que les erreurs de pesée et de mesure de volumes soient relativement plus grandes quand on opère sur de petites quantités que quand on fait les essais avec des masses plus considérables, il y a cependant intérêt, surtout quand il s'agit d'opérer rapidement, à faire en sorte que le poids du résidu n'excède pas 100 ou 120^{mgr}. Dans ce cas, en effet, l'évaporation et la dessiccation ne durent que quatre à cinq jours, ainsi que je m'en suis assuré, et le terme cor-

rectif devient très faible, surtout si la température ambiante ne dépasse pas 15 ou 18°. Mais à une température voisine de 30°, la correction du poids de l'extrait trouvé n'est jamais négligeable, même pour un extrait ne pesant que 120 à 130^{mgr}. D'ailleurs, il faut avoir bien soin, quand on fait des essais de ce genre, de ne pas exposer les cloches au soleil, pendant une partie de la journée, sans quoi la détermination exacte du terme correctif n'est plus possible, à cause de la grande différence qui existe entre la vitesse de dessiccation à l'ombre et en plein soleil.

Pour terminer le sujet qui nous occupe, je ferai encore observer que, quand on laisse rentrer l'air sous une cloche où l'on avait fait le vide, il est nécessaire de dessécher préalablement ce gaz; car, sans cela, le froid dû à sa détente produit une buée qui se dépose sur les parois de la cloche et les vases qu'elle contient.

DÉTERMINATION DU POIDS DE L'EXTRAIT LAISSÉ PAR L'ÉVAPORATION DU VIN A 100°, DANS UNE ATMOSPHÈRE D'ACIDE CARBONIQUE SEC.

J'ai signalé plus haut les causes d'erreur qui empêchent ce dosage d'être précis, quand on se contente d'évaporer le vin au bain-marie, pendant un temps déterminé.

Pour obtenir le poids exact de l'extrait à 100°, à la pression ordinaire, il faudrait opérer la dessiccation dans une atmosphère d'un gaz inerte, continuellement renouvelée, pendant un temps théoriquement infini. Ces conditions n'étant pas réalisables en pratique, j'ai essayé de tourner la difficulté en cherchant la loi limite suivant laquelle se dessèche l'extrait dans un courant constant d'acide carbonique sec. Cette loi étant connue, il était alors facile de calculer le terme correctif à retrancher du poids de l'extrait, trouvé après un certain temps, pour obtenir le poids qu'il aurait s'il avait été maintenu dans l'acide carbonique sec, à 100°, pendant un temps théoriquement infini; et cela avec une approximation d'autant plus grande que le

poids de l'extrait aura été pris après une dessiccation plus prolongée.

Voici la disposition à laquelle je me suis arrêté pour évaporer le vin et dessécher le résidu dans un courant constant d'acide carbonique, pendant un temps déterminé : le liquide à évaporer est contenu dans une capsule rectangulaire en platine de $5^{cm},5$ de longueur, $3^{cm},5$ de largeur et $0^{cm},9$ de hauteur ; cette capsule est introduite dans un tube rectangulaire en laiton, de 20^{cm} de longueur, traversant horizontalement un bain-marie de même forme, muni d'un couvercle et chauffé sur un bec Bunsen. L'extrémité du tube en laiton servant à introduire la capsule est bouchée, pendant la marche, à l'aide d'un bouchon troué muni d'un tube communiquant avec un appareil à acide carbonique pur et sec, à courant constant. Ce gaz, après avoir passé sur la capsule, se rend, par un tube vertical, dans un petit ballon ouvert, d'où il déborde ensuite dans l'atmosphère.

L'appareil servant à obtenir un courant constant d'acide carbonique sec se compose d'un appareil à acide carbonique ordinaire, à courant continu, et d'un régulateur.

L'appareil à acide carbonique est disposé de façon à pouvoir fonctionner pendant longtemps sans qu'on soit obligé d'interrompre le courant gazeux pour le vider. A cet effet, le flacon contenant le marbre (2^{kg} à 3^{kg}) a une capacité de 8^{lit} environ ; outre le tube de dégagement, ce flacon est encore muni d'un tube, plongeant jusqu'au niveau du marbre, destiné à vider, de temps en temps, la solution de chlorure de calcium formé.

Pour régler la vitesse du courant d'acide carbonique, je me sers du petit appareil figuré ici (*fig.* 1) : le gaz pur et sec arrive par le tube *a* dans le tube à entonnoir B dont la queue plonge, d'une certaine quantité, dans l'acide sulfurique de l'éprouvette à pied C. On règle le courant gazeux de façon qu'il se dégage toujours un peu de gaz à l'extrémité *e* du tube à entonnoir: dans ces conditions,

l'acide carbonique s'écoule, sous pression constante, par l'extrémité effilée du tube *t*. La vitesse du gaz est alors

Fig. 1.



sensiblement constante; dans mes expériences, le débit était de $14^{lit},1$ à $14^{lit},3$ par heure.

C'est en opérant dans ces conditions que j'ai déterminé la vitesse de dessiccation, en fonction du temps, de différents extraits de vins. A cet effet, je pesais, à $0^{mgr},1$ ou $0^{mgr},2$ près (1), la capsule contenant le résidu, toutes les quatre heures environ. En divisant la perte de poids trouvée par le temps écoulé, j'obtenais ainsi la vitesse moyenne de dessiccation entre deux pesées.

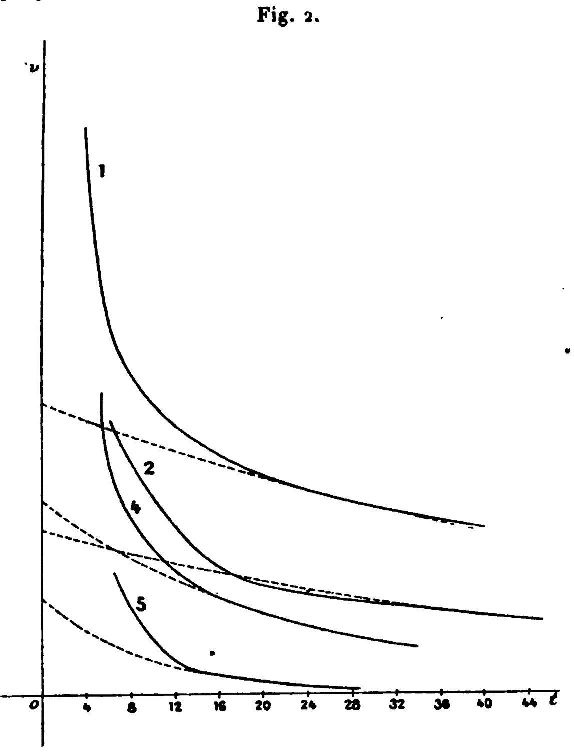
Les courbes suivantes, en lignes pleines, représentent les vitesses de dessiccation des extraits, ainsi déterminées,

---

(1) Je faisais mes pesées sur une balance système Curie. Ce genre de balance est surtout commode quand il s'agit, comme ici, de constater de petites variations de poids; il suffit, en effet, dans ce cas, de tarer le vase et son contenu à l'aide de poids marqués, puis d'abaisser le fléau et de faire la lecture sur le micromètre, après une trentaine de secondes environ : la différence entre le nombre lu et celui obtenu avant l'expérience donne la variation du poids de la matière, la tare étant supposée la même dans les deux cas.

en fonction du temps de chauffe. Sur ces courbes, une vitesse d'évaporation de 1^{mgr} par heure est représentée par 1^{cm}.

Fig. 2.



Nos des courbes.	Expériences auxquelles elles se rapportent.
1......	Évaporation de 10^{cc} de vin glycériné (¹).
2......	» de vin glycériné étendu à moitié.
4......	» de vin rouge normal (²).
5......	» de vin normal étendu au quart.

(¹) La richesse en glycérine de ce vin a été indiquée plus haut (*Détermination du poids de l'extrait dans le vide*).

(²) La courbe n° 3 se rapportant au vin glycériné étendu au quart n'a pas été représentée ici parce qu'elle se confond sensiblement avec la courbe n° 4.

En examinant la forme de ces courbes, j'ai été amené à les représenter, à partir de $t = 18$ ou 20 heures, par des logarithmiques

$$(1) \qquad lv = \alpha_1 - kt_1,$$

α_1 et k étant des constantes et v la vitesse de dessiccation à partir de $t - 20 = 0$.

Ce genre de courbe exprime que la vitesse d'évaporation finit par devenir proportionnelle à la quantité de matières peu volatiles qui restent à vaporiser. En effet, on a, dans ce cas,

$$v = \frac{dx_1}{dt_1} = k(a_1 - x_1),$$

x_1 étant la quantité déjà vaporisée au temps t_1 et a_1 étant celle contenue dans le mélange au temps $t_1 = 0$ ($t = 20^h$). En intégrant cette équation et en remarquant que l'on a $x_1 = 0$ pour $t_1 = 0$, on trouve

$$lv = lka_1 - kt_1,$$

équation identique avec l'équation (1), si l'on pose

$$\alpha_1 = lka_1.$$

Si l'évaporation de la glycérine et des substances de volatilité analogue commençait en même temps que celle de l'alcool, de l'eau, etc., on aurait, pour la vitesse de volatilisation des corps peu volatils, au temps t,

$$(2) \qquad lv = \alpha - kt = lka - kt,$$

t étant le temps compté à partir de l'origine des courbes représentées plus haut et a représentant la quantité de glycérine et des corps d'une volatilité analogue contenus dans le volume de vin évaporé.

Il est évident qu'il ne saurait en être ainsi d'une façon rigoureuse, car, d'abord, les corps peu volatils autres que

la glycérine, contenus dans le vin analysé, n'ont pas la même volatilité que cet alcool, et ensuite, quand on évapore de la glycérine aqueuse à 100°, il se volatilise un peu moins de glycérine, à égalité de surface, que si l'on chauffe, dans les mêmes conditions, de la glycérine sèche. Cependant il n'en est pas moins vrai que la glycérine constitue la majeure partie des corps peu volatils contenus dans les vins, et que, d'autre part, en chauffant pendant deux heures à 100°, dans les conditions mêmes où je faisais mes dosages d'extraits, de la glycérine sèche ou bien de la glycérine à 80 pour 100 d'eau, j'ai obtenu, dans les deux cas, des pertes de glycérine peu différentes ($8^{mgr},5$ pour la glycérine sèche et 6^{mgr} pour la glycérine aqueuse).

Il en résulte qu'on peut considérer l'équation (2) comme représentant, d'une façon approximative, l'évaporation de la glycérine et des corps peu volatils dès le commencement du chauffage.

Pour calculer les constantes $\alpha = lka$ et k qui entrent dans cette équation, je me basais principalement sur les vitesses d'évaporation observées à partir de seize ou dix-huit heures de chauffe, et aussi sur ce fait, qu'après un temps théoriquement infini, le résidu laissé par l'évaporation d'un certain volume de vin doit être deux fois plus considérable que celui laissé par un volume égal, dilué à moitié, et quatre fois plus grand que celui du vin dilué au quart. Voici les valeurs de ces constantes, ainsi que celles de a et des quantités q de glycérine contenue dans les mélanges expérimentés :

Nature des mélanges.	Valeurs de α.	k.	a.	q.
1. Vin glycériné...............	1,352	0,0150	257,7	255,1
2. » étendu à moitié.	0,777	0,0182	119,5	127,7
3. » étendu au quart.	0,950	0,0455	56,8	63,8
4. Vin normal.................	0,940	0,0440	58,2	64,0
5. » étendu au quart..	0,229	0,1037	12,1	16,0

Après un temps t, supposé supérieur à dix-huit ou vingt heures, il reste encore à vaporiser une quantité $a - x$ représentée par l'expression

$$a - x = \frac{v_t}{k}.$$

En retranchant cette quantité du poids correspondant au résidu après un temps de chauffe égal à t, on obtient le poids absolu de l'extrait à 100°, c'est-à-dire le poids qu'on trouverait si l'on poursuivait la dessiccation dans une atmosphère d'anhydride carbonique pendant un temps théoriquement infini.

Le Tableau suivant indique les résultats ainsi obtenus pour les extraits correspondant aux mélanges dont on vient de donner la composition :

Numéros d'ordre des extraits.	Poids des extraits après vingt heures de chauffe.	Valeurs de $\frac{v_{20}}{k}$.	Poids absolus des extraits, à 100°.
	mgr	mgr	mgr
1.............	385,7	190,9	194,8
2.............	180,4	83,1	97,3
3.............	72,3	22,9	49,4
4.............	224,0	24,1	199,9
5.............	51,2	1,5	49,7

Ainsi, tandis que les poids absolus des extraits n° 1, 2 et 3 sont sensiblement entre eux comme les nombres 4, 2 et 1, ceux des extraits après vingt heures de chauffe s'éloignent beaucoup de ces rapports. La même remarque s'applique aux extraits n°s 4 et 5.

Il en résulte que l'évaporation d'un vin, même dans des conditions parfaitement semblables et dans une atmosphère non oxydante, ne saurait conduire à des résultats exacts si l'on se contente de prendre pour poids de l'extrait sec celui obtenu après un certain temps de chauffe, même si ce temps est relativement très long.

Quand les valeurs de $\frac{v_t}{k}$ sont faibles et seulement égales à 5 ou 10^{mgr}, il n'est pas nécessaire, pour les obtenir, de chercher chaque fois, par une série de déterminations de vitesses d'évaporation, les valeurs des constantes de l'équation (2); mais on peut les calculer si l'on connaît la quantité de glycérine contenue dans le volume de vin évaporé.

En effet, il est facile de vérifier, sur l'un des Tableaux précédents, que, pour le vin glycériné étendu au quart, le vin normal et le même vin étendu, les constantes α et k ont les valeurs suivantes, en fonction de q,

$$\alpha = 2{,}303 \log k a,$$
$$k = 0{,}044 + 0{,}00125(64 - q),$$

la quantité a ayant, du reste, pour expression

$$a = q[0{,}76 + 0{,}0029(q - 16)].$$

Il y a plus : si le poids d'extrait est faible, l'évaporation de l'eau et des corps volatils demande moins de temps que quand ce poids est élevé. C'est là un fait facile à constater en examinant les courbes représentant les vitesses d'évaporation du vin normal et du même vin étendu au quart; ici, en effet, la courbe d'évaporation obtenue par expérience et la logarithmique qui représente le phénomène pour l'extrait déshydraté se confondent déjà sensiblement pour $t = 12$ heures de chauffe. Si l'on prend donc le poids de l'extrait après ce temps, il suffira, dans ce cas, d'en retrancher la quantité $\frac{v_{12}}{k}$, pour obtenir son poids absolu.

Comme vérification, j'ai déterminé le poids absolu de l'extrait à 100° correspondant à 5^{cc} du vin normal, à $6^{gr},406$ de glycérine par litre, ayant servi à préparer les mélanges précédents. Ici l'on a, pour calculer α et k, $q = 32^{mgr}$.

Or, j'ai trouvé :

	mgr
Poids de l'extrait après douze heures...	108,8
Valeur de $\frac{v_{12}}{k}$........................	9,4
Poids absolu de l'extrait sec......	99,4

Ce poids étant sensiblement égal à la moitié de 199,9 correspondant au résidu de 10^{cc} du même vin et au double de 49,7 obtenu en évaporant 10^{cc} de ce vin étendu au quart, prouve que cette manière d'opérer conduit à un résultat exact quand le poids de l'extrait ne dépasse pas un décigramme.

A PROPOS DU COEFFICIENT CRITIQUE;

PAR M. E. HEILBORN.

Dans un Mémoire publié il y a quelque temps, M. Ph.-A. Guye (1) a désigné, sous le nom de *coefficient critique,* le rapport de la température critique absolue à la pression critique, et a démontré que cette quantité devait être proportionnelle à la réfraction moléculaire telle qu'elle est donnée par la formule de MM. Lorentz, Lorenz et F. Exner, soit

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}.$$

Les constantes critiques et les réfractions moléculaires d'un assez grand nombre de composés ayant été déterminées expérimentalement, l'exactitude de cette proportionnalité a pu être vérifiée.

(1) PH.-A. GUYE, *Annales de Chimie et de Physique,* 6e série, t. XXI, p. 206; 1890, et *Arch. Sc. phys. nat. Genève,* 3e série, t. XXIII, p. 197.

Désignant par MR la réfraction moléculaire donnée par l'expression ci-dessus, ce qui revient à poser

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}=\mathrm{R},$$

et par x le coefficient critique, soit

$$\frac{273+\theta}{\pi},$$

θ étant la température critique et π la pression critique, M. Guye a trouvé que le rapport MR : x était compris entre 1,6 et 2,0, la moyenne générale étant 1,8.

Je désire montrer que la valeur 1,8 de ce rapport peut être fixée *a priori* par des considérations du même ordre que celles sur lesquelles M. Guye a basé sa démonstration ([1]).

La quantité $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ représente la fraction de l'unité de volume réellement occupée par les molécules supposées sphériques. Or, le covolume b de l'équation de M. Van der Waals représente cette même fraction multipliée par le facteur 4, d'après ce savant, et par le facteur $4\sqrt{2}$, d'après M. O.-E. Meyer.

Adoptons pour le moment cette dernière manière de voir. On aura

$$(a) \qquad b=4\sqrt{2}\,\frac{n^2-1}{n^2+2},$$

d'où

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{b}{4\sqrt{2}}.$$

([1]) A l'occasion d'un travail antérieur (*Zeitsch. f. physik. Chemie*, t. II, p. 583), j'avais cru trouver une objection à la démonstration de M. Guye. Je me plais à reconnaître que cette objection n'était pas fondée.

On a, d'autre part, par définition,

$$(b) \qquad \mathrm{MR} = \frac{\mathrm{M}}{d}\,\frac{n^2-1}{n^2+2}.$$

On sait aussi que, pour les gaz, la quantité

$$\frac{\mathrm{M}}{d} = 28,87 \times 773,$$

lorsque les densités sont rapportées à celle de l'eau, ce qui est le cas de la quantité d entrant dans l'expression de la réfraction moléculaire.

Remplaçant dans (b) la quantité $\frac{\mathrm{M}}{d}$ par la valeur numérique et l'expression $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ par sa valeur tirée de (a), il vient

$$(c) \qquad \mathrm{MR} = \frac{28,87 \times 773 \times b}{4\sqrt{2}}.$$

D'un autre côté, en posant pour une première approximation $(1+a)(1-b)=1$, ainsi que l'a fait M. Guye, on a la relation suivante, établie par M. Van der Vaals,

$$(d) \qquad \varkappa = \frac{273+\theta}{\pi} = \frac{8}{3} \times 273 \times \varphi = 8 \times 273 \times b,$$

attendu que φ, volume critique, est égal au covolume multiplié par 3.

Divisant membre à membre (c) par (d), il vient enfin :

$$\frac{\mathrm{MR}}{\varkappa} = \frac{28,87 \times 773}{4\sqrt{2} \times 8 \times 273} = 1,806.$$

On retrouve donc exactement la moyenne 1,8 obtenue comme un fait d'expérience. On ne peut demander une meilleure confirmation.

Ce résultat peut, en outre, être l'objet de deux remarques :

1° En toute rigueur, ce n'est pas le rapport MR : $\varkappa$ qui est égal à 1,8, mais bien l'expression

$$\frac{\mathrm{MR}(1+a)(1-b)}{\varkappa}.$$

C'est ce que M. Guye a énoncé sous une autre forme en disant que, si l'on n'était pas toujours en droit de poser $(1+a)(1-b)=1$, il fallait revenir à la relation fondamentale qui implique la proportionnalité de la réfraction moléculaire et du covolume ([1]).

2° Si l'on avait employé le facteur 4 de M. Van der Waals, au lieu du facteur $4\sqrt{2}$ de M. Meyer, on aurait trouvé

$$\frac{MR}{x}=\frac{28,87\times 773}{4\times 8\times 273}=1,3.$$

Le facteur $4\sqrt{2}$ s'accorde donc beaucoup mieux avec les faits. Les considérations qui précèdent me paraissent ajouter un argument assez important à celui que je viens de publier ([2]), conduisant au même résultat.

A l'avenir, le facteur $4\sqrt{2}$ devra donc être préféré au facteur 4.

SUR LE MODE D'EMPLOI DES COUPLES THERMO-ÉLECTRIQUES;

PAR MM. CHASSAGNY ET H. ABRAHAM.

L'objet principal de ce Mémoire est d'indiquer les dispositions *pratiques* que nous avons cru devoir adopter pour l'emploi des couples thermo-électriques dans les recherches de précision.

Les forces électromotrices thermo-électriques sont faibles. Elles ne dépassent guère, en effet, le millième de volt pour les couples entièrement métalliques et le dixième de volt pour les couples à liquides. Aussi la condition essentielle d'observations précises consiste-t-elle dans l'éli-

([1]) GUYE, *loc. cit.*, p. 238.

([2]) E. HEILBORN, *Repertorium der Physik*, t. XXVII, p. 369; 1891.

mination aussi complète que possible des moindres perturbations extérieures. Ces perturbations seront dues à un imparfait isolement du circuit, ou aux forces électromotrices étrangères à celle que l'on veut mesurer, forces électromotrices provenant des fils, des bornes ou des appareils de mesure eux-mêmes, et ce sont celles-ci les plus gênantes puisqu'on en ignore le siège précis.

Dans nos expériences, le circuit comprenait, outre le couple à mesurer, une boîte de résistances fermée sur une pile constante et sur laquelle on prenait les dérivations nécessaires pour opposer à la force électromotrice du couple une force électromotrice égale, enfin un galvanomètre qui servait à constater l'équilibre.

1. Isolement du circuit.

En dehors du galvanomètre et de la boîte de résistances [1], l'isolement du circuit était assuré par l'emploi systématique de supports faits, soit de paraffine, soit de morceaux de bois imprégnés de paraffine à 150°, et recouverts d'une couche solide de cet isolant, soit encore de supports Mascart (tiges de verre dans l'air sec).

Nous n'avons employé dans nos mesures que des couples thermo-électriques où les métaux sont à l'état de fils : nous pouvions alors avoir des métaux bien homogènes et séparer franchement les deux soudures, conditions qu'on ne peut pas réaliser avec les couples thermo-électriques formés de barreaux gros et courts.

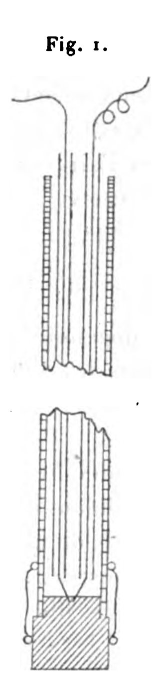
Il importait que ces fils fussent isolés l'un de l'autre jusqu'aux soudures et que ces soudures seules fussent en contact avec les bains. Pour cela, les fils, protégés l'un de l'autre par des tubes de verre mince, s'engagent dans

---

(1) Boîte de résistances à décades (Carpentier) fractionnée en dixièmes d'ohms et étalonnée par nous à plusieurs reprises à la précision du $\frac{1}{1000}$.

un tube plus large qui les garantit du contact du bain, et leurs extrémités sont soudées dans une même capsule de cuivre rouge qui ferme le tube extérieur. Une forte ligature, faite avec un fragment de tube de caoutchouc, rend la fermeture hermétique (*fig.* 1).

Fig. 1.



Nous avons aussi construit quelques couples où la capsule de cuivre était soudée au verre par le procédé Cailletet[1]. Cette manière de disposer les couples permet d'obtenir des sondes thermo-électriques beaucoup plus minces que les thermomètres à mercure; on en peut faire

(1) Procédé qui consiste, comme on sait, à argenter le tube de verre par la réduction au rouge du nitrate d'argent et à effectuer sur la couche métallique obtenue un dépôt électrolytique de cuivre sur lequel on soude.

qui n'ont que 3^{mm} de diamètre, et ceux de nos couples qui contenaient jusqu'à cinq fils n'allaient qu'à 6^{mm}.

Pour les piles thermo-électriques à soudures multiples employées en chaleur rayonnante, nous devons à M. Bouasse un procédé de construction très élégant : on prend des fils de fer et de nickel qu'on isole en les engageant dans les trous d'un canevas de carton bristol paraffiné. On soude alors deux à deux les extrémités des fils et l'on plonge tout l'appareil dans la paraffine, laissant seulement les soudures à l'air; on peut avoir ainsi trente soudures par centimètre carré.

2. Homogénéité des fils.

On étudiait cette homogénéité en chauffant fortement un point du fil autre que les soudures; il ne devait pas alors y avoir de perturbation sensible dans l'équilibre électrique.

On trouve facilement des fils de cuivre qui réalisent cette condition, assez aisément des fils de fer, de platine, d'argent; mais les bons fils de nickel sont rares.

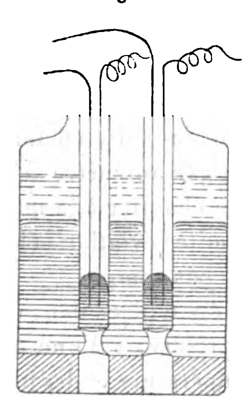
Le couple une fois construit, il est bon d'éviter une torsion trop considérable des fils, qui risquerait de détruire l'homogénéité.

3. Jonction aux appareils de mesure.

Pour éviter les forces électromotrices parasites qui auraient pu se trouver aux divers contacts de fils, on avait soin de maintenir ces raccords par paires à la même température. Les contacts étaient établis au mercure dans des tubes de verre mince fermés à leur partie inférieure et disposés par paires dans des flacons à large goulot contenant du mercure, en vue d'égaliser la température, et une couche d'acide sulfurique pour dessécher l'atmosphère du

flacon (*fig.* 2). Quant à la boîte de résistances et au galvanomètre, dont les bornes sont en laiton, il convient de

Fig. 2.



les réunir au reste du circuit par des fils aussi en laiton, que l'on choisit d'ailleurs de manière qu'en chauffant les bornes on ne trouble pas l'équilibre.

4. Appareils de mesure.

La boîte de résistances est soustraite presque entièrement aux inégalités et aux variations diurnes de la température en la plaçant dans une caisse de bois doublée extérieurement de feutre et intérieurement d'une feuille de laiton, l'atmosphère de cette caisse étant d'ailleurs desséchée. Ces précautions ont pour effet de réduire presque à rien la variation progressive des résistances et les forces électromotrices thermo-électriques dues aux soudures intérieures de la boîte. Malgré tous ces soins, la boîte de résistances fermée seule sur le galvanomètre produit en général un courant, très faible sans doute, mais permanent. Le phénomène paraît dû à une polarisation

soit diélectrique, soit électrolytique, des isolants des bobines ou du couvercle de la boîte de résistances, qui forment comme des piles sèches ou des condensateurs, et ce qui confirmerait cette manière de voir c'est que le courant disparaît pour plusieurs heures quand les résistances ont été fermées sur elles-mêmes pendant quelques jours. Nous prenions toujours cette dernière précaution, et il nous est arrivé bien des fois, en fermant le circuit, de trouver l'aiguille du galvanomètre si parfaitement immobile qu'il nous fallait chauffer à la main l'un des contacts pour produire une petite déviation et bien nous convaincre que le circuit n'était pas rompu.

Le galvanomètre était placé dans un cylindre épais de tôle douce, qui le préservait d'une manière satisfaisante des inégalités de température et des perturbations magnétiques accidentelles.

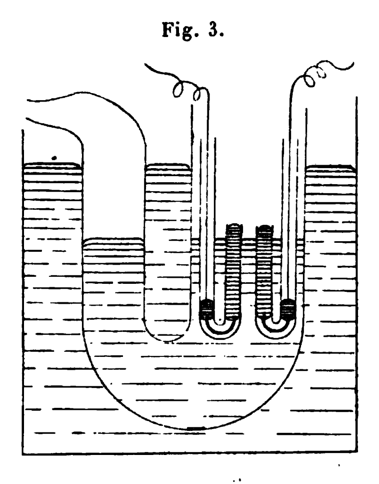
5. Coupe-circuits.

En fermant simplement le galvanomètre sur lui-même avec une clef métallique, nous avons toujours obtenu une déviation, même en employant une clef toute en cuivre rouge. Aussi avons-nous adopté pour nos coupe-circuits et nos commutateurs le dispositif suivant, qui nous a rendu les plus grands services.

Les fils à réunir, qu'il faut prendre du même métal, pénètrent dans les grandes branches de tubes en J contenant du mercure; un fil de platine gros et court, soudé dans le verre, traverse la courbure du J et met en connexion métallique le mercure des deux branches. Le système des deux tubes est plongé dans un tube en U, plus large, renfermant du mercure, en sorte que les deux contacts des fils métalliques et du mercure sont très exactement à la même température. Lorsque le circuit est

ouvert, l'extrémité des petites branches dépasse légèrement le niveau du mercure dans le tube en U ; une légère pression d'air exercée dans l'autre branche du tube en U ferme le circuit (*fig.* 3). On place d'ailleurs le tube en U

Fig. 3.



dans une enceinte qui le protège contre les inégalités de température.

On voit sans peine comment, sur le type de cet interrupteur, on peut construire des commutateurs établissant ou supprimant un nombre quelconque de communications dans un ordre déterminé. Ce genre d'instruments ferme un circuit sans y introduire de résistance notable et sans y créer une force électromotrice supérieure à $\frac{1}{20}$ microvolt.

6. Mesures.

Il nous a semblé qu'une méthode de zéro s'imposait dans ces expériences. Une méthode de déviation ne peut donner une bien grande exactitude, car, outre qu'elle exige la connaissance exacte de la résistance du couple,

résistance qui, en raison même des inégalités de température, n'est pas définie, les effets de la torsion dans l'appareil de suspension de l'aiguille, et surtout les continuels déplacements du zéro d'un galvanomètre à son maximum de sensibilité, n'auraient pas permis de dépasser la précision de 1 pour 1000.

Notre appareil de zéro était un galvanomètre à faible résistance [1]. Dans la mesure du couple fer-cuivre (0°-100°), par exemple, ce galvanomètre fait partie d'un circuit comprenant le couple (résistance 2 ohms) et 100 ohms de la boîte de résistances. Dans ces conditions, la lecture faite sur l'échelle graduée varie de $\frac{1}{20}$ de millimètre, quantité appréciable pour une lecture faite à la loupe, par l'introduction de $\frac{1}{20}$ de microvolt ($\frac{1}{20000000}$ de volt) dans le circuit ; la force électromotrice du couple Fe — Cu (0°-100°) étant d'un peu plus de $\frac{1}{1000}$ de volt est alors déterminée avec une erreur de l'ordre $\frac{1}{10000}$.

L'électromètre Lippmann, si précieux pour l'étude des forces électromotrices de l'ordre du volt, ne descend qu'au $\frac{1}{10000}$ de volt, il ne pouvait donc être employé dans des recherches du genre de celles-ci.

La force électromotrice d'opposition était obtenue par une double dérivation prise sur le circuit d'un élément Gouy de grandes dimensions placé dans une cave à température constante et fermé sur 10000 ohms au moins quatre ou cinq heures avant les expériences [la *fig.* 4 donne le dispositif d'une mesure du couple Fe — Cu (0°-100°)]. Immédiatement avant ou après les mesures, cet élément Gouy, toujours fermé sur 10000 ohms, était comparé, dans les premières expériences, à quatre étalons Latimer

(1) Galvanomètre Thomson à quatre bobines, construit par Carpentier. Résistance, 10 ohms. Un galvanomètre de 100 ohms serait préférable pour les expériences où le circuit contient 100 ohms.

Clarke à l'aide de l'électromètre Lippmann et de résistances étalonnées.

Nous adoptons pour valeur moyenne des étalons Latimer Clarke $1^{volt},435$ à 15° [1], et l'élément Gouy ne baissait pas de plus de $\frac{1}{5000}$ pendant toute la durée de l'expérience.

Fig. 4.

Lorsque nous eûmes établi la constance au $\frac{1}{10000}$ de nos couples fer-cuivre, nous cessâmes de passer par l'intermédiaire des couples Latimer Clarke et nous prîmes pour terme de comparaison l'un de nos couples fer-cuivre (0°-100°) pour lequel nous avions trouvé la valeur (en microvolts)

$$1093^{mv},25.$$

En sorte que les nombres définitifs supposent exacte cette

---

[1] Les valeurs de ces 4 éléments étaient, à 15°, en unités arbitraires :

N° 1........	6366
N° 2........	6369
N° 3........	6360
N° 4........	6359

valeur et, par suite, celle $1^{volt},435$ des étalons Latimer Clarke; mais cette restriction n'enlève rien à la signification de nos résultats, les valeurs relatives des forces électromotrices restent déterminées au $\frac{1}{10000}$, seule leur unité comporte une indécision de $\frac{1}{1000}$.

7. Contrôle des mesures.

La loi des métaux intermédiaires

$$E_0^t(A,B) = E_0^t(A,C) + E_0^t(C,B)$$

pouvait nous fournir un précieux contrôle de l'exactitude de nos déterminations.

Pour assurer la même température aux soudures chaudes, les fils des métaux étudiés sont tous soudés à l'une de leurs extrémités dans une même capsule de cuivre rouge, c'est la soudure chaude; les autres extrémités, soudées individuellement à des fils de cuivre, sont placées dans des enceintes à glace.

Des commutateurs à mercure permettaient de mesurer à volonté chacun des couples formés par les différents métaux associés deux à deux.

Résultats.

A. *La loi des métaux intermédiaires a toujours été vérifiée au* $\frac{1}{10000}$.

Voici quelques nombres, la soudure chaude est dans la vapeur d'eau bouillante :

Couples.	Forces électromotrices observées en microvolts.
	mv
Fer-platine rhodié (à 10 pour 100)	894,5
Platine rhodié-cuivre	198,0
Platine rhodié-platine	789,7

On en déduit pour les forces électromotrices des couples fer-cuivre, fer-platine, cuivre-platine, les valeurs suivantes, en regard desquelles nous plaçons celles qui ont été observées directement.

	Forces électromotrices en microvolts		
Couples.	observées.	calculées.	obs.-calc.
	mv	mv	mv
Fer-cuivre...........	1092,6	1092,5	0,1
Fer-platine..........	1684,2	1684,2	0,0
Cuivre-platine.......	591,7	591,7	0,0

L'exactitude de ce contrôle donne une indication assez sûre de la précision des mesures elles-mêmes.

B. Nos premières mesures ont montré qu'avec des fils de cuivre, de fer, d'argent, de platine, tirés des mêmes bobines, il était possible de construire des couples très comparables entre eux, invariables et *capables de servir utilement comme étalons de force électromotrice,* leur concordance paraissant supérieure à celle des éléments électrochimiques. Voici le résultat de la comparaison de trois couples fer-cuivre :

	Force électromotrice 0°-100° (en microvolts).
	mv
Couple datant de 2 jours..............	1093,2
» » de 8 jours..............	1093,2
» » de 2 mois..............	1093,3

C. Nous avons aussi étudié la variation de la force électromotrice (0, t) de nos couples entre 0° et 100°.

Il convient de faire remarquer qu'en constatant, comme nous l'avons fait, l'équilibre des forces électromotrices au moyen d'un galvanomètre de faible résistance, la précision du $\frac{1}{10000}$ obtenue pour la mesure de la force électro-

motrice 0°-100° se conserve sensiblement pour les forces électromotrices moindres que donnent ces couples aux températures intermédiaires : la résistance introduite dans le circuit du galvanomètre diminuant, la sensibilité absolue de l'instrument augmente et la précision relative des mesures reste ainsi à très peu près constante.

On voit par là que *les couples thermo-électriques, employés comme thermomètres de précision, apprécient au centième de degré des chutes de température de* 100° *et présentent sur les thermomètres à dilatation l'avantage de déterminer un intervalle de température avec d'autant plus de précision que cet intervalle est plus petit.*

On aurait plus du millième de degré pour des expériences calorimétriques, et les couples présenteraient ici ce nouvel avantage qu'on peut leur donner des dimensions et une masse en eau incomparablement plus réduites que celles des thermomètres calorimétriques.

D. Pour relier l'échelle des forces électromotrices et celle des températures (échelle normale du thermomètre à hydrogène), nous avons mesuré ces forces électromotrices à différentes températures entre 0° et 100°. La soudure froide est dans de la glace râpée, la soudure chaude dans un bain agité constamment et placé dans une étuve à régulateur. L'indication correspondante du thermomètre à hydrogène est obtenue par l'intermédiaire d'un thermomètre à mercure (¹) placé près de la soudure chaude. Notons que les faibles variations dans la température du bain étaient saisies presque simultanément par les deux instruments, *mais toujours un peu plus vite par l'appareil thermo-électrique.*

(¹) Thermomètre Tonnelot 4258, en verre dur, divisé en dixièmes de degrés. Ses indications étaient corrigées et réduites à l'échelle du thermomètre hydrogène à l'aide des Tables fournies par le Bureau international des Poids et Mesures, où il a été étudié.

Les expériences ont porté sur les métaux : fer, cuivre, platine rhodié (à 10 pour 100), argent, platine.

Voici d'abord le Tableau des forces électromotrices observées en microvolts :

	$E_{0°}^{100°}$.	$E_{0°}^{75°}$.	$E_{0°}^{50°}$.	$E_{0°}^{25°}$ (1).
	mv	mv	mv	mv
Fer-cuivre...........	1093,2	864,9	604,8	315,5
Fer-platine rhodié....	895,1	708,9	496,1	259,1
Fer-argent...........	1123,0	885,6	617,4	321,1
Fer-platine..........	1685,1	1278,9	859,9	432,1

En calculant pour chacun de ces couples une expression de la forme

$$E_0^t = at + bt^2,$$

donnant à 50° et 100° les valeurs observées, on trouve que, d'après cette formule, les forces électromotrices mesurées à 25° et 75° correspondraient respectivement aux températures

	°	°
Fer-cuivre..............	24,88	75,13
Fer-platine rhodié.......	24,885	75,135
Fer-argent.............	24,87	75,135
Fer-platine.............	24,87	75,135

Il résulte, en premier lieu, de ces nombres *qu'en adoptant l'échelle du thermomètre à hydrogène, aucun de ces couples n'a une marche parabolique et que leurs pouvoirs thermo-électriques sont représentés non par des droites, mais par des courbes tournant leur concavité vers l'axe des températures.*

E. On ne peut s'empêcher d'être frappé de la concordance présentée par les nombres du Tableau ci-dessus : ceux d'une même colonne sont identiques au degré même

(1) Nous ne donnons pas ici toute la précision de la mesure électrique, qui devient plus exacte que la mesure thermométrique.

de l'exactitude des lectures sur le thermomètre à mercure. Et ce résultat s'étend évidemment aux six autres couples que l'on forme en groupant différemment les métaux employés, couples mesurés d'ailleurs en vue du contrôle que donne la loi des métaux intermédiaires.

Ces nombres montrent qu'*en choisissant une échelle de température où les nombres* 0°; 24°,875, 50°; 75°,135; 100° *correspondraient respectivement aux températures qui sont mesurées par les nombres* 0, 25, 50, 75, 100 *dans l'échelle du thermomètre à hydrogène, les courbes représentatives des forces électromotrices de tous ces couples entre* 0° *et* 100° *deviendraient très exactement des paraboles et celles de leurs pouvoirs thermo-électriques des droites.*

On aurait manifestement d'autres échelles thermométriques présentant la même propriété, qui différeraient par les points de concordance avec l'échelle du thermomètre à hydrogène.

On sait que la température du thermomètre à hydrogène n'est pas la température thermodynamique, et que les écarts calculés sont bien inférieurs aux 0°,12 et 0°,13 que nous considérons. Mais on sait aussi que ce calcul est basé sur l'interprétation des célèbres expériences de Joule et Thomson sur la détente des gaz, interprétation singulièrement délicate et douteuse. Aussi la question nous paraît-elle rester entière de savoir si l'échelle thermodynamique serait une de celles qui rendent parabolique la marche de tous nos couples, ou bien si la coïncidence que nous avons observée n'est pas l'effet d'un pur hasard.

SUR LA PHOTOGRAPHIE DES COULEURS;

PAR M. G. MESLIN.

Lorsqu'on observe les couleurs obtenues en photographiant un spectre par le procédé de M. Lippmann, on remarque dans la disposition des teintes certaines particularités liées sans doute à la durée de la pose et à l'énergie du développement; je me propose, après les avoir signalées, d'en tenter l'explication et d'en déduire quelques conséquences au sujet du mécanisme du phénomène d'où résulte la Photographie des couleurs.

Disons tout d'abord que, pour observer ce spectre, il est préférable et moins fatigant pour l'œil de le projeter au lieu de le regarder directement dans le faisceau réfléchi; il suffit pour cela de faire tomber un faisceau de lumière sur la plaque, dont on projette l'image sur un écran à l'aide d'une lentille placée sur le trajet du faisceau réfléchi; il est d'ailleurs préférable d'opérer au voisinage de l'incidence normale.

Voici alors les particularités que l'on observe :

1° Les couleurs n'éprouvent qu'un léger déplacement lorsque l'incidence varie; tandis que, dans les anneaux de Newton, le bleu prend la place du rouge et dépasse cette région dès que l'incidence passe de 70° à 80°, ici, la variation existe, mais elle est beaucoup plus faible.

2° Le spectre observé ne présente pas les teintes du spectre pur. C'est sans doute ce qu'on a exprimé en disant que les couleurs ont une apparence *métallique*; le vert est d'aspect plus dur, le jaune est très restreint, l'orangé fait défaut, le rouge se rapproche d'une teinte pourpre; enfin, *point important et facile à constater*, au delà du rouge

se trouve une partie *bleue*, ou *bleu verdâtre*, suivant les échantillons, dont la présence n'est pas douteuse, puisqu'elle a près de 50^{mm} de longueur dans l'une des photographies que je possède, et qu'on peut, comme on le verra plus loin, l'étaler sur la majeure partie de la lamelle.

3° Lorsqu'au lieu d'examiner le spectre par réflexion sur la face collodionnée (comme cela est supposé dans les deux paragraphes précédents), on l'étudie par réflexion sur l'autre face, on a des couleurs qui ne sont pas toutes semblables aux premières, mais qui ne sont pas néanmoins les couleurs complémentaires. Au milieu, c'est-à-dire à l'endroit où se formait le vert, on a encore du vert, quoique un peu modifié; à la place du rouge, on a une couleur bronzée comme par l'addition d'une teinte jaune; enfin, à la place du bleu, on peut reconnaître, malgré le faible éclairement de cette région, une teinte verte.

Nous allons envisager successivement toutes ces particularités.

I. La variation d'incidence ne déplace que très faiblement les couleurs.

On sait que le retard imprimé par une lame d'épaisseur e est $2ne \cos i$, i désignant l'incidence dans la lame mince.

Si la lame mince est constituée par de l'air, les incidences y seront les mêmes qu'avant de tomber sur l'appareil producteur des anneaux de Newton; l'incidence variant de 70° à 80°, le cosinus variera de 0,342 à 0,174; le retard, variant dans le même rapport, ne sera plus que moitié de ce qu'il était; la couleur se transportera donc dans la région où l'épaisseur sera double. Mais si la lame mince est constituée par un milieu réfringent (par exemple la couche collodionnée, dont l'indice est à peu près $\frac{3}{2}$), l'angle d'incidence dans la lame deviendra plus faible et ne variera que très peu, comme il résulte du Tableau suivant :

i.	$\cos i$.	$\sin i$.	$\sin r = \frac{\sin i}{n}$.	r.	$\cos r$.
70°....	0,342	0,940	0,626	39°....	0,777
80....	0,174	0,985	0,656	41....	0,755

Le cosinus ne variant que de 0,777 à 0,775, c'est-à-dire à peine de $\frac{1}{35}$ de sa valeur, le retard sera à peine modifié par cette variation d'incidence, le mouvement des couleurs sera peu sensible.

Ceci montre en passant l'indice que l'on doit admettre pour la couche qui constitue la pellicule photographique ; il s'agit d'un indice supérieur à l'unité et non pas d'un indice beaucoup plus faible, comme on serait tenté de le penser en tenant compte de l'argent qu'elle contient et du faible indice qu'on attribue à ce métal. Il résulte, au contraire, de là, que la présence des granules d'argent répandus dans la pellicule n'y modifie que peu ou point la vitesse et la propagation de la lumière ; c'est un résultat que nous utiliserons plus loin, et nous pourrons désormais simplifier les calculs en supposant l'incidence normale.

II. L'aspect et la disposition des couleurs indiqués plus haut ne permettent pas d'admettre qu'on ait affaire à des couleurs simples formant un spectre pur. Ce sont plutôt des couleurs complexes analogues à celles qu'on observe dans les anneaux de Newton, produites par la superposition des phénomènes d'interférences correspondant aux différentes couleurs. Il ne semble donc pas se produire ici (du moins dans les échantillons que j'ai examinés) d'épuration analogue à celle qui s'effectue dans les réseaux, bien, cependant, que les couleurs soient réfléchies avec intensité et avec cet aspect métallique dont il a été parlé.

En comparant avec soin, avec les couleurs de la Table de Newton [1], il m'a paru qu'on ne pouvait guère les assimiler qu'à une des deux suites que voici :

[1] BREWSTER, *Traité d'Optique*, p. 134.

Ou bien, dans les couleurs des anneaux transmis, à celles qui, allant de la fin du deuxième groupe à la fin du troisième groupe, donnent les teintes indiquées ci-après et correspondent aux épaisseurs placées en regard :

Bleu	435 μμ
»	460
»	507
Vert	521
Jaune	601
Rouge	647
»	696
Vert bleuâtre	733

ou bien, dans les couleurs des anneaux réfléchis, à celles du troisième groupe, dont voici la suite :

Pourpre	521 μμ
Indigo	556
Bleu	601
Vert	647
Jaune	696
Rouge	733
Rouge bleuâtre	820

Les raisons que nous allons développer nous amèneront à la première conclusion. Il restera, dans tous les cas, à expliquer pourquoi ce ne sont pas les couleurs du premier ordre que l'on aperçoit.

On ne peut songer à les rapprocher ni des ordres supérieurs, qui ne contiennent presque que du vert et du rouge, ni des ordres inférieurs, car ces derniers présentent soit du blanc, soit de l'orangé, qu'on n'aperçoit pas ici.

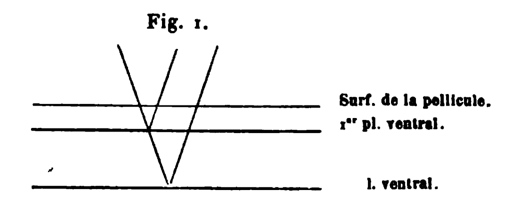
On sait, d'après la théorie de M. Lippmann et d'après les résultats des expériences de M. O. Wiener sur les ondes stationnaires, qu'il se produit dans l'épaisseur de la pellicule des plans ventraux et nodaux, la distance de

deux plans de même espèce étant $\frac{\lambda}{2}$; enfin, nous pouvons conclure, après la mémorable discussion qui eut lieu entre MM. Cornu, Poincaré et Potier, que la surface extérieure qui était au contact du mercure est un plan nodal, et que la décomposition chimique qui s'est produite au voisinage des plans ventraux a déposé aux environs de ces plans des granules d'argent sur lesquels la réflexion de la lumière se produira et qui transforment ces plans en plans partiellement réfléchissants.

Considérons maintenant un faisceau de lumière tombant sur la pellicule où nous ne supposerons tout d'abord qu'une seule couche, c'est-à-dire deux plans ventraux. Les rayons abordent le premier de ces plans, y subissent sur l'argent disséminé une réflexion partielle. La partie du faisceau qui traverse la couche va subir une réflexion analogue sur l'argent du deuxième plan et revient, après avoir traversé le premier, émerger et interférer avec le premier faisceau réfléchi.

Mais ces deux réflexions ont exactement le même caractère; elles se produisent sur la même substance (l'argent) pour des rayons marchant dans le même milieu (celui de la pellicule); elles entraîneront donc le même changement de phase (*fig.* 1) qui disparaîtra, quel qu'il

Fig. 1.



soit, dans la différence; le retard total, dû *uniquement* à des chemins parcourus, comme dans la théorie des anneaux transmis, sera égal au double de l'épaisseur, c'est-à-dire à λ, et l'intensité de la couleur correspondante sera augmentée.

Nous ne tenons pas compte ici et dans la suite des rayons qui ont pu se réfléchir à la surface antérieure de la pellicule, parce que ces rayons se trouvent dans des conditions absolument différentes des autres qui ont été réfléchis sur de l'argent; nous ne les considérerons pas comme interférant avec eux; cette vue se trouve légitimée par l'expérience suivante :

Quand on augmente l'incidence, les couleurs, loin de devenir plus brillantes comme dans les anneaux de Newton, diminuent d'éclat précisément parce qu'on augmente l'intensité de ce faisceau réfléchi qui lave de blanc les teintes qu'on observait, tout en laissant pénétrer à l'intérieur une moindre quantité de lumière, ce qui diminue leur éclat, puisque l'incidence sur le métal varie peu, comme il a été dit plus haut, et que le pouvoir réflecteur des métaux change très peu avec l'incidence. On aura donc avantage à observer le phénomène et à le projeter aux environs de la normale, ce qui, d'ailleurs, rendra presque nulle l'intensité du faisceau considéré

$$\left[\mathrm{I} = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 = 0,08\right]$$

et permettra de le négliger comme on le fait ici.

Faisons le calcul de l'intensité et de la teinte dans le cas considéré, en envisageant la portion du faisceau qui tombe sur une région où elle rencontre les granules réfléchissants d'argent.

Soient :

1 l'amplitude pour le rayon qui aborde le premier plan;
l a fraction qui multiplie l'amplitude pour la réflexion;
e même coefficient pour la transmission.

La première vibration réfléchie sera de la forme $a' \sin \xi$.

La deuxième vibration réfléchie et deux fois réfractée sera $a' b'^2 \sin(\xi —$.

φ' étant le retard égal à $2\pi\frac{2e}{\lambda}$, la vibration résultante sera

$$a'\sin\xi + a'b'^2\sin(\xi-\varphi')$$
$$= a'(1+b'^2\cos\varphi')\sin\xi - a'b'^2\sin\varphi'\cos\xi,$$

et l'intensité sera

$$a'^2(1+b'^2\cos\varphi')^2 + a'^2b'^4\sin^2\varphi',$$

c'est-à-dire

$$a'^2(1+b'^4+2b'^2\cos\varphi').$$

Soit une couleur ρ qui entre pour une proportion R dans la lumière incidente, l'intensité et la teinte finale seront exprimées par la formule

$$I = \sum a'^2(1+b'^4+2b'^2\cos\varphi'_\rho)R.$$

Comme pour les anneaux transmis, les minima relatifs à une couleur ne seront pas nuls, les maxima seront donnés par la formule

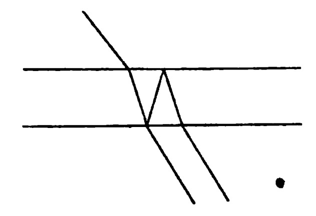
$$\cos\varphi' = 1,$$

c'est-à-dire

$$e = k'\frac{\lambda}{2} = 2k\frac{\lambda}{4},$$

Comparons avec le résultat relatif aux anneaux transmis (*fig.* 2).

Fig. 2.



a et b étant des quantités correspondantes aux précé-

dentes, les deux vibrations à composer seront

$$b^2 \sin\xi \quad \text{et} \quad b^2 a^2 \sin(\xi - \varphi),$$

ce qui donne

$$b^2 \sin\xi + b^2 a^2 (\sin\xi \cos\varphi - \sin\varphi \cos\xi),$$
$$b^2 (1 + a^2 \cos\varphi) \sin\xi - a^2 b^2 \sin\varphi \cos\xi;$$

l'intensité sera

$$b^4 (1 + a^2 \cos\varphi)^2 + a^4 b^4 \sin^2\varphi$$

ou

$$b^4 (1 + a^4 + 2a^2 \cos\varphi),$$

et la teinte générale sera exprimée par

$$\Sigma b^4 (1 + a^4 + 2a^2 \cos\varphi_\rho) \mathrm{R},$$

qui a bien la même forme que la précédente, et dans laquelle une couleur sera maximum pour la valeur

$$\cos\varphi = 1 \qquad \text{ou} \qquad e = k\frac{\lambda}{2} = 2k\frac{\lambda}{4}.$$

Si, au contraire, on considérait les interférences des deux faisceaux réfléchis, on aurait à composer les deux vibrations

$$-a \sin\xi \quad \text{et} \quad ab^2 \sin(\xi - \varphi),$$

ou, ce qui revient au même,

$$a \sin\xi \quad \text{et} \quad -ab^2 \sin(\xi - \varphi).$$

On obtient

$$-a \sin\xi + ab^2 (\sin\xi \cos\varphi - \sin\varphi \cos\xi),$$
$$(-a + ab^2 \cos\varphi) \sin\xi - ab^2 \sin\varphi \cos\xi,$$

dont l'intensité sera

$$a^2 (1 - b^2 \cos\varphi)^2 + a^2 b^4 \sin^2\varphi$$

ou

$$a^2 (1 + b^4 - 2b^2 \cos\varphi),$$

dont la forme est différente de la précédente à cause du signe qui précède b^2.

Par conséquent, dans le phénomène qui nous occupe, les maxima et minima se produiront pour les mêmes valeurs de φ, c'est-à-dire pour les mêmes valeurs de l'épaisseur que dans les anneaux transmis. Toutefois il n'en résulte pas que la teinte sera la même, car la teinte provient de la superposition des diverses couleurs qui ont subi chacune un phénomène d'interférence différent et qui entrent dans des proportions diverses dans les deux phénomènes, à cause de la différence des coefficients. Pour mieux faire comprendre ce point, prenons les deux expressions

$$\Sigma a'^2(1 + b'^4 + 2b'^2 \cos\varphi'_\rho)R$$

et

$$\Sigma b^4(1 + a^4 + 2a^2 \cos\varphi_\rho)R.$$

Si les deux coefficients a et b' étaient égaux entre eux, les teintes seraient les mêmes pour les mêmes valeurs de φ et φ', les deux expressions étant identiques à un facteur constant près.

Supposons, au contraire, que les coefficients a et b' soient très différents; l'un, b', étant très voisin de zéro, et l'autre, a, étant très voisin de l'unité, plaçons-nous dans les conditions d'épaisseur où une couleur, le jaune, soit maximum.

La proportion de cette couleur qui entrera dans la teinte sera, dans les deux cas,

$$a'^2(1 + b'^4 + 2b'^2) \quad \text{et} \quad b^4(1 + a^4 + 2a^2).$$

Passons maintenant à une autre couleur ρ; elle entrera dans la teinte dans les proportions

$$a'^2(1 + b'^4 + 2b'^2 \cos\varphi'_\rho), \quad b^4(1 + a^4 + 2a^2 \cos\varphi_\rho);$$

il y aura peu de changement pour la première, b' étant petit, tandis que la variation deviendra importante pour

la seconde pour laquelle a est grand. Aussi, en comparant à la couleur principale qui était à son maximum, on a

$$\frac{1+b'^4+2b'^2\cos\varphi'_\rho}{1+b'^4+2b'^2} \quad \text{et} \quad \frac{1+a^4+2a^2\cos\varphi_\rho}{1+a^4+2a^2}.$$

Si φ et φ' sont les mêmes, ces deux rapports seront différents et la teinte sera différente dans les deux cas.

Toutefois, *on voit que si l'on ne s'astreint pas à donner à φ et φ' les mêmes valeurs, on pourra, connaissant les coefficients a et b', chercher pour une valeur donnée de φ' s'il n'y a pas une valeur de φ qui satisfasse à cette équation, les conditions du maximum étant néanmoins remplies en même temps;* c'est ce qui arrivera, par exemple, si l'on a

$$e' = \frac{\lambda_j}{2} \qquad \text{et} \qquad e = k\,\frac{\lambda_j}{2},$$

λ_j étant la longueur d'onde de la couleur qui est à son maximum.

Et comme on a, d'autre part,

$$\cos\varphi' = \cos 2\pi\,\frac{2e'}{\lambda_\rho} = \cos 2\pi\,\frac{\lambda_j}{\lambda_\rho}$$

ainsi que

$$\cos\varphi = \cos 2\pi\,\frac{2e}{\lambda_\rho} = \cos 2\pi\,\frac{k\lambda_j}{\lambda_\rho},$$

k devra être un nombre entier choisi par la condition

$$\frac{1+b'^4+2b'^2\cos 2\pi\,\dfrac{\lambda_j}{\lambda_\rho}}{1+b'^4+2b'^2} = \frac{1+a^4+2a^2\cos 2\pi\,\dfrac{k\lambda_j}{\lambda_\rho}}{1+a^4+2a^2};$$

alors, si cette condition peut être satisfaite, les deux couleurs j et ρ entreront dans les deux phénomènes dans les mêmes proportions, et, si ce sont les couleurs importantes du spectre, elles réaliseront pour l'œil la même teinte, de

même que l'achromatisme pratique est réalisé lorsqu'il est atteint seulement pour deux couleurs convenablement choisies; mais on voit qu'il y aura autant de solutions que de groupements de couleur j et ρ, et la condition suffisamment satisfaite en un point pourra ne pas l'être plus loin.

Dans tous les cas, *cela nous fait comprendre comment une lamelle, dont l'épaisseur ne sera que* $\frac{\lambda}{2}$ *d'une certaine couleur, pourra offrir les mêmes teintes qu'une lame d'air dont l'épaisseur serait k fois plus grande, c'est-à-dire présenter les couleurs de deuxième, troisième ordre, etc.*

Pour enlever au problème de son indétermination, nous supposerons que la seconde couleur est très voisine de la première, celle-ci étant d'ailleurs la couleur principale qui présente alors son maximum; nous chercherons donc la condition pour que la teinte reste la même au voisinage de la couleur principale; c'est là la teinte dominante, et nous obtiendrons un résultat indépendant de la teinte maximum pour laquelle on fera le calcul.

La proportion d'une couleur est

$$a'^2(1 + b'^4 + 2b'^2 \cos\varphi'_\rho);$$

en passant à la couleur voisine, la variation est

$$a'^2 \times 2b'^2 \sin\varphi' \, d\varphi',$$

qui, rapportée à l'intensité de la couleur principale, donne

$$\frac{2b'^2 \sin\varphi' \, d\varphi'}{1 + b'^4 + 2b'^2};$$

de même dans le phénomène des anneaux transmis, on aura

$$\frac{2a^2 \sin\varphi \, d\varphi}{1 + a^4 + 2a^2},$$

et la condition cherchée sera

$$\frac{b'^2 \sin\varphi'\, d\varphi'}{(1+b'^2)^2} = \frac{a^2 \sin\varphi\, d\varphi}{(1+a^2)^2},$$

$$\frac{\sin\varphi\, d\varphi}{\sin\varphi'\, d\varphi'} = \frac{(1+a^2)^2}{a^2}\,\frac{b'^2}{(1+b'^2)^2},$$

qui détermine le nombre k, d'après les équations données plus haut

$$\varphi' = 2\pi\frac{\lambda_j}{\lambda_\rho},$$

$$\varphi = 2\pi k\frac{\lambda_j}{\lambda_\rho}.$$

En passant à la limite

$$\frac{d\varphi}{d\varphi'}$$

tend vers k, de même que

$$\frac{\sin\varphi}{\sin\varphi'};$$

il vient donc

$$k^2 = \frac{(1+a^2)^2}{a^2}\,\frac{b'^2}{(1+b'^2)^2}.$$

Si donc cette équation est satisfaite pour une valeur entière de k, les couleurs présenteront les mêmes teintes que dans une lame d'air d'épaisseur k fois plus grande.

Or, d'après ce qui a été dit plus haut, alors que la lamelle présente une épaisseur variable entre les demi-longueurs d'onde du violet au rouge, c'est-à-dire entre $200^{\mu\mu}$ et $350^{\mu\mu}$, les couleurs semblent analogues à celles qui seraient produites par une lamelle d'air comprise entre deux plans de verre et dont l'épaisseur varierait de $435^{\mu\mu}$ à $700^{\mu\mu}$, c'est-à-dire entre des limites doubles, ce qui amènerait à penser que, dans l'équation précédente, k a une valeur voisine de 2; on doit donc avoir sensiblement

$$4 = \frac{(1+a^2)^2}{a^2}\,\frac{b'^2}{(1+b'^2)^2},$$

d'où nous pourrons tirer la valeur de b'^2 en remplaçant a^2 par le pouvoir réflecteur du verre sous l'incidence normale, quantité à peu près égale à 0,08

$$\frac{b'^2}{(1+b'^2)^2} = \frac{4a^2}{(1+a^2)^2}.$$

On a environ

$$b' = 0,8;$$

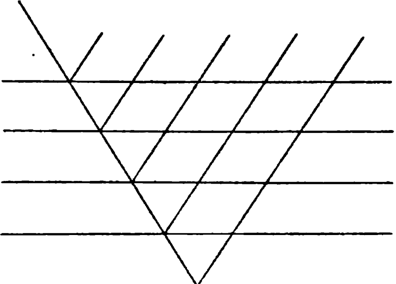
Tel serait, pour la couche réfléchissante complexe où sont répandus les granules d'argent, le coefficient de transmission qui expliquerait l'ordre élevé des teintes, en ne tenant compte que d'une seule réflexion.

Voici enfin une expérience qui me paraît décisive, pour prouver à la fois la complexité des teintes et leur ordre élevé dans l'échelle de Newton ; si l'on peut parvenir à augmenter l'épaisseur de la lamelle, on aura les couleurs d'un ordre plus élevé, où les teintes, beaucoup moins variées, ne se composent guère que de vert et de rouge ; c'est précisément ce que j'ai réalisé en soufflant de l'air humide sur la lamelle; elle se gonfle, les couleurs se transportent dans la partie mince et, à la place, naissent d'autres couleurs qui, pour mes échantillons, se composaient principalement de vert et d'un rouge jaunâtre, tandis que le bleu qui se trouvait au delà du premier rouge s'étendait sur la majeure partie de la lamelle.

Jusqu'ici nous n'avons tenu compte que de l'action d'une seule couche; nous allons maintenant, en suivant la même méthode, considérer un grand nombre de couches successives sur lesquelles se réfléchiront les rayons qui auront traversé les premières couches; nous comparerons le phénomène à celui des couleurs des anneaux transmis dans le cas d'un nombre indéfini de réflexions (*fig.* 3).

Nous considérerons l'interférence des rayons qui ont subi une réflexion et un nombre de réfractions égal à 2, 4,

Fig. 3.



6, 8 (toujours sous l'incidence normale), les épaisseurs traversées étant

$$2e, \quad 4e, \quad 6e, \quad 8e, \quad \ldots,$$

les retards correspondants étant

$$\varphi, \quad 2\varphi, \quad 3\varphi, \quad 4\varphi, \quad \ldots.$$

a' et b' étant les coefficients de réflexion et de réfraction, on a à composer des

Vibrations	
d'amplitude.	de phase.
a'	ξ
$a'b'^2$	$\xi - \varphi$
$a'b'^4$	$\xi - 2\varphi$
$a'b'^6$	$\xi - 3\varphi$
.....	......

ce qui donne

$$\begin{array}{lcl} a'\sin\xi & & a'\sin\xi \\ a'b'^2\sin(\xi-\varphi) & \text{ou} & a'b'^2(\sin\xi\cos\varphi+\sin\varphi\cos\xi) \\ a'b'^2\sin(\xi-2\varphi) & & a'b'^4(\sin\xi\cos^2\varphi+\sin^2\varphi\cos\xi) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}$$

dont la somme est

$$a'\sin\xi + a'b'^2\sin\xi(\cos\varphi + b'^2\cos 2\varphi + b'^4\cos 3\varphi\ldots)$$
$$+ a'b'^2\cos\xi(\sin\varphi + b'^2\sin 2\varphi + b'^4\cos 4\varphi\ldots);$$

on a, en effectuant les sommes des séries,

$$\sin\xi\left[a' + \frac{a'b'^2(\cos\varphi - b'^2)}{1 + b'^4 - 2b'^2\cos\varphi}\right] - \cos\xi\,\frac{a'b'^2\sin\varphi}{1 + b'^4 + 2b'^2\cos\varphi},$$

c'est-à-dire

$$\frac{a'}{1 + b'^4 - 2b'^2\cos\varphi}\left[\sin\xi(1 - b'^2\cos\varphi) - \cos\xi\, b'^2\sin\varphi\right].$$

L'intensité s'obtient en faisant la somme des carrés des coefficients de $\sin\xi$ et $\cos\xi$; elle est égale, après simplification, à

$$I = \frac{a'^2}{1 + b'^4 - 2b'^2\cos\varphi}.$$

Or l'intensité dans les anneaux transmis est donnée par l'expression

$$\frac{(1 - a^2)^2}{1 + a^4 - 2a^2\cos\varphi},$$

de même forme que la précédente, tandis que les anneaux réfléchis donnent pour l'intensité une forme entièrement différente

$$\frac{2a^2(1 - \cos\varphi)}{1 + a^4 - 2a^2\cos\varphi}.$$

Enfin, pour compléter les hypothèses qu'on peut faire, j'ai cherché l'expression de l'intensité dans le cas où l'on supposerait que la première réflexion n'a pas le même caractère que les autres et qu'elle comporte, par rapport à celles-ci, un changement de signe; quant aux réflexions sur les autres couches, elles se produisent toutes dans les mêmes conditions pour des rayons se propageant dans le même milieu, se réfléchissant sur la même substance,

elles présentent donc le même caractère, et le retard relatif de ces rayons entre eux ne dépend que du chemin parcouru. On obtiendrait dans ce cas la forme

$$\sin\xi\left[-a'+\frac{a'b'^2(\cos\varphi-b'^2)}{1+b'^4-2b'^2\cos\varphi}\right]-\cos\xi\frac{a'b'^2\sin\varphi}{1+b'^4-2b'^2\cos\varphi},$$

qui donne pour l'intensité

$$I=\frac{a'^2}{(1+b'^4-2b'^2\cos\varphi)^2}\left[(1+2b'^4-3b'^2\cos\varphi)^2+b'^4\sin^2\varphi\right],$$

expression totalement différente des précédentes, et que nous ne considérerons pas davantage à cause de l'invraisemblance de l'hypothèse qui nous y a conduit; en effet, la première réflexion s'opère, non pas sur la surface antérieure, mais sur le premier plan réfléchissant, qui était un plan ventral placé à une profondeur égale à $\frac{\lambda}{4}$; cette réflexion doit donc présenter le même caractère que les autres.

En définitive, la formule obtenue est analogue à celle qu'on obtient dans les anneaux transmis, et nous allons comparer dans les deux cas les teintes obtenues par le procédé qu'on a déjà employé.

La teinte sera

$$\sum\frac{a'^2}{1+b'^4-2b'^2\cos\varphi}R;$$

l'intensité maximum d'une couleur sera

$$\frac{a'^2}{1+b'^4-2b'^2};$$

une couleur quelconque sera représentée par

$$\frac{a'^2}{1+b'^4-2b'^2\cos\varphi'_\rho};$$

en passant à une couleur voisine, la variation est

$$\frac{a'^2 2b'^2\sin\varphi' d\varphi'}{(1+b'^4-2b'^2\cos\varphi')^2}$$

qui, rapportée à l'intensité de la couleur principale, donne

$$\frac{2b'^2 \sin\varphi' d\varphi' (1 + b'^4 - 2b'^2)}{(1 + b'^4 - 2b'^2 \cos\varphi')^2}$$

ou

$$\frac{2b'^2 \sin\varphi' d\varphi'}{1 + b'^4 - 2b'^2},$$

en remplaçant $\cos\varphi'$ par 1, dont il ne diffère que par des quantités du deuxième ordre au voisinage de la couleur principale ; de même dans le phénomène des anneaux transmis on aura pour le terme analogue

$$\frac{2a^2 \sin\varphi d\varphi}{1 + a^4 - 2a^2},$$

et la condition cherchée sera

$$\frac{b'^2 \sin\varphi' d\varphi'}{(1 - b'^2)^2} = \frac{a^2 \sin\varphi d\varphi}{(1 - a^2)^2},$$

$$\frac{\sin\varphi\, d\varphi}{\sin\varphi' d\varphi'} = \frac{(1 - a^2)^2}{a^2} \frac{b'^2}{(1 - b'^2)^2},$$

$$k^2 = \frac{(1 - a^2)^2}{a^2} \frac{b'^2}{(1 - b'^2)^2}.$$

Si, dans cette équation, nous remplaçons encore k par 2 et a^2 par 0,08, on a

$$\frac{b'^2}{(1 - b'^2)^2} = \frac{4 \times 0{,}08}{(1 - 0{,}08)^2} \qquad b'^2 = 0{,}38 \qquad b' = 0{,}50 \text{ (environ)},$$

valeur plus approchée que la première, puisqu'elle est donnée par une analyse plus rigoureuse du phénomène.

L'influence des couches multiples se traduit par une notable différence sur le coefficient de transmission nécessaire pour expliquer les apparences observées.

Cette théorie montre que les couleurs observées ne sont pas simples et qu'il ne s'y produit pas d'épuration analogue à celle indiquée par Babinet pour les réseaux, à cause de la diminution des amplitudes des rayons succes-

sifs, diminution qui n'existe pas dans le phénomène de diffraction.

J'ai, en effet, vérifié cette complexité de teinte en analysant au spectroscope la lumière réfléchie par la pellicule; au lieu d'obtenir une seule couleur, on obtient toujours dans les différentes parties un spectre entier dont les diverses régions sont plus ou moins brillantes suivant la partie examinée. On pourrait objecter que ce spectre provient de la lumière réfléchie par la surface antérieure de la lamelle; pour lever cette objection, j'ai opéré sous une incidence presque normale, de manière à rendre très faible cette dernière lumière, ce que je vérifiais d'ailleurs de la façon suivante : je formais sur le plan de la fente du spectroscope l'image de la pellicule de façon que la moitié inférieure seule soit recouverte par cette image, la moitié supérieure recevait la lumière réfléchie par la lame de verre ou la partie de la pellicule non impressionnée (dont l'indice diffère peu de l'indice du verre); on pouvait alors constater la faiblesse de cette réflexion.

J'ai également fait cette comparaison en me servant du spectrophotomètre de Glan, modifié par M. Crova.

Les résultats sont les mêmes lorsqu'on annule la deuxième réflexion sur la face postérieure de la lame de verre, en enduisant celle-ci d'une pâte formée par du noir de fumée délayé dans de l'essence de girofle, conformément aux indications de M. Cornu.

Voici une autre expérience par laquelle j'ai vérifié que chaque portion de la lamelle n'était pas propre à renforcer seulement une couleur en éteignant les autres. Elle consiste à projeter sur la lamelle un spectre pur ayant à peu près la même dimension que le spectre observé sur la pellicule et la débordant de part et d'autre (dans le sens des raies spectrales).

Si l'on ajuste le spectre de manière que les couleurs se projettent sur les parties qui présentent à peu près les mêmes teintes, on observe un renforcement énergique

qui les rend particulièrement éclatantes, surtout à côté des parties réfléchies par les régions débordantes; mais si l'on projette le vert spectral sur la partie rouge, le vert est néanmoins réfléchi, quoique moins énergiquement que précédemment; il en est de même des autres couleurs et des autres régions.

L'observation spectroscopique m'a également servi pour constater l'ordre d'interférence du phénomène observé, les couleurs produisant l'aspect d'une interférence d'ordre plus élevé que celle qui se produit réellement d'après la théorie de O. Wiener. En déplaçant dans l'image spectrale la fente du spectroscope à partir du violet, on ne voit d'abord aucun minimum bien net; ce n'est qu'en arrivant dans le vert qu'on voit une large bande apparaître dans le violet. Le milieu du spectre présente alors un éclat maximum; en se déplaçant vers le rouge, la bande, dont la largeur est à peu près égale à celle qui sépare les raies E et *b*, arrive dans le vert, atteint le jaune et, lorsqu'on analyse la région bleue située au delà du rouge, elle arrive jusqu'au rouge, qu'elle traverse; à ce moment, la région violette et bleue présente l'éclat maximum; mais, à aucun moment, on ne voit deux bandes simultanément. Cette observation est d'accord avec l'épaisseur attribuée aux couches minces qui doivent être comprises entre les valeurs extrêmes de la demi-longueur d'onde, c'est-à-dire entre $200^{\mu\mu}$ et $350^{\mu\mu}$. Le chemin parcouru est donc compris entre $400^{\mu\mu}$ et $700^{\mu\mu}$, il prend donc dans les différentes régions les valeurs que voici :

$400^{\mu\mu}$....	c'est-à-dire	$\frac{\lambda}{2}$ pour aucune couleur. (λ pour le violet.)
600....	»	$\frac{3}{2}\frac{\lambda}{2}$ pour le violet.
650....	»	» pour le bleu.
700....	»	» pour le vert.

Il deviendra encore plus grand, c'est-à-dire égal à $\frac{3}{2}\frac{\lambda}{2}$ de la couleur rouge dans la région qui correspond à l'infra-rouge; là on aura une bande noire dans le rouge, tandis que le bleu sera maximum puisque le retard représente deux de ses longueurs d'onde.

Cette région bleue correspond donc aux points où se formait l'image de l'infra-rouge, qui a déterminé une action chimique en raison des longs temps de pose employés.

Si l'épaisseur était double, le chemin varierait de $800^{\mu\mu}$ à $1400^{\mu\mu}$, et l'on devrait avoir simultanément deux bandes dans le spectre; ainsi, pour $1000^{\mu\mu}$, le retard est $\frac{3}{2}$ de λ du rouge et $\frac{5}{2}$ de λ du bleu. J'ai, d'ailleurs, mesuré l'épaisseur de la couche en deux régions en amenant successivement le milieu de la bande sombre sur la raie *b*, puis sur la raie D dont les demi-longueurs d'onde sont 260 et 295; ces épaisseurs sont réalisées aux deux limites extrêmes de la région rouge, l'une du côté du jaune, l'autre du côté du bleu, qui est à la place de l'infra-rouge.

L'apparence présentée par les teintes ne s'explique donc pas par l'ordre de l'interférence, mais plutôt par la différence des coefficients de transmission, comme il a été exposé plus haut.

C'est également cette différence qui explique la vivacité des teintes observées; dans les couleurs des anneaux transmis, les maxima étant représentés par 1, les minima sont égaux à $\left(\frac{1-a^2}{1+a^2}\right)^2$, le rapport est très voisin de l'unité à cause de la petitesse de a; ici l'intensité étant

$$\frac{a'^2}{1+b'^4-2b'^2\cos\theta},$$

les maxima sont

$$\frac{a'^2}{1+b'^4-2b'^2} = \frac{a'^2}{(1-b'^2)^2},$$

les minima sont

$$\frac{a'^2}{(1+b'^2)^2},$$

le rapport est

$$\left(\frac{1-b'^2}{1+b'^2}\right)^2,$$

d'autant plus différent de 1 que b' sera grand ; or, le raisonnement cité plus haut nous a conduit pour b' à des valeurs voisines de $\frac{1}{2}$, ce qui donnerait

$$\left(\frac{\frac{3}{4}}{\frac{5}{4}}\right)^2 = \frac{9}{25};$$

c'est pourquoi les teintes sont plus vives que dans les anneaux transmis.

III. Occupons-nous enfin des couleurs présentées lorsqu'on examine par réflexion sur l'autre face adhérente au verre.

Voici d'ailleurs la comparaison des teintes :

Face collodionnée.	*Face vitreuse.*
Violet	Rougeâtre
Vert	Vert
Rouge	Rouge bronze tirant au jaune
Bleu	Vert

La particularité la plus marquante consiste en ce qu'il y a *deux* verts, dont le plus vif correspond à la région verte sur l'autre face.

Ces teintes s'interprètent par l'influence exercée par l'absorption sur les rayons qui vont interférer.

D'un côté, ces lamelles colorées en brun exercent sur la lumière une absorption que j'ai étudiée au spectroscope d'Hoffmann et au spectrophotomètre de Glan ; l'absorption est nulle dans le rouge, à peine sensible dans le jaune ;

elle ne se manifeste qu'à partir du vert; le bleu est notablement diminué et le violet est entièrement absorbé.

D'un autre côté, on peut penser que les couches minces n'existent pas dans toute l'épaisseur de la lamelle et qu'elles se sont produites surtout au voisinage du miroir mercuriel [1]; dans ces conditions, les rayons qui viennent interférer sur ces couches et qui devraient donner lieu au même phénomène que sur l'autre face ont subi, par le fait de l'absorption, des changements de composition qui amènent une modification de la teinte.

D'une manière générale, le violet se trouve arrêté et le bleu notablement diminué. C'est ce qui explique pourquoi le vert ne se trouve pas modifié; le rouge, qui avait une teinte mordorée provenant de l'addition du violet, perd cette nuance; enfin pour la région qui, de bleue est devenue verte, on s'en rend compte en remarquant qu'en ce point il n'y a pas de rouge, puisque, la bande noire se trouvant dans le rouge spectral, c'est le violet qui était maximum, mais cette couleur disparaissant par absorption, la couleur dominante sera la plus voisine du maximum qui ne s'est pas modifiée par l'absorption, c'est-à-dire le vert.

Voici encore quelques expériences qui confirment cette influence de l'absorption :

1° J'ai éclairé la lamelle par de la lumière ayant traversé une autre lamelle présentant à peu près la même absorption; les couleurs sont modifiées dans le même sens.

2° En observant sur la face collodionnée, mais en augmentant l'incidence de zéro à 80°, par exemple, on augmente les épaisseurs traversées et les couleurs, tout en éprouvant un léger déplacement, subissent une modification analogue quant à leur teinte; si elles ne réalisent pas

---

(1) M. Labatut avait émis la même hypothèse pour expliquer les différences de coloration observées sur les deux faces de la pellicule lorsque celle-ci contient des substances telles que la cyanine, etc.

absolument le même aspect, cela tient à la différence d'absorption et à l'addition du faisceau blanc réfléchi sur la couche antérieure.

3° Enfin voici un fait qui prouve que cette modification est bien due à l'absorption : j'ai examiné un autre échantillon obtenu par M. Labatut, professeur à Grenoble, et qui m'a été prêté obligeamment par M. Imbert, professeur à la Faculté de Médecine de Montpellier; cet échantillon est d'une transparence parfaite; aussi, sur ses deux faces, il présente identiquement les mêmes couleurs.

Cet échantillon présente même la particularité de ne montrer les teintes que lorsqu'on souffle sur la plaque; à l'état normal, il n'offre aucune coloration et sa transparence est telle qu'on ne saurait distinguer l'endroit où a été produite l'impression photographique et où se développeront les couleurs.

Cette particularité s'explique aisément en remarquant que cette plaque a été obtenue avec une durée de pose très courte; dans ces conditions, l'extrême violet seul a été photographié; c'est donc lui qui apparaît normalement, mais l'œil ne le perçoit pas; en soufflant sur la lame, on la gonfle et on lui fait acquérir l'épaisseur convenable pour réfléchir les autres couleurs à partir du violet; on les voit alors apparaître dans l'ordre spectral et se déplacer jusqu'à ce qu'on ait atteint la limite du gonflement dont la lame est susceptible.

D'ailleurs, quand on répète fréquemment cette opération, la pellicule finit par se fendiller et devient impropre à reproduire aussi nettement ces phénomènes.

Ce travail a été exécuté à la Faculté des Sciences de Montpellier, et communiqué aux *Annales* au commencement de l'année 1892, c'est-à-dire avant les perfectionnements que M. Lippmann a apportés à sa méthode.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CAMPHOLS ET DES CAMPHRES ;

PAR M. A. HALLER.

PREMIER MÉMOIRE.

L'identité chimique des différents bornéols ou camphols était implicitement admise jusqu'à présent, bien qu'aucun travail d'ensemble n'ait été fait pour le démontrer,

Certaines anomalies observées dans le cours de la préparation de nouveaux dérivés se rattachant au camphol synthétique m'ont déterminé à passer en revue la plupart des bornéols connus et à les comparer entre eux. Dans le cours de cette étude, j'ai été amené à reprendre en partie les intéressantes recherches de M. de Montgolfier ([1]), à les compléter et à donner une explication rationnelle d'un certain nombre de phénomènes observés, explication basée sur la belle théorie de MM. Lebel et van t'Hoff. Ce premier travail comprendra donc :

1° L'identification au point de vue chimique des principaux camphols connus et des camphres correspondants ;

2° La préparation des isocamphols et des différents camphols inactifs par compensation ;

3° Une étude plus complète de certains dérivés qui ont servi à la caractérisation des camphres et camphols.

La plupart de ces recherches ont déjà été publiées en partie dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* ([2]).

En les publiant avec plus de détails dans les *Annales*,

([1]) *Annales de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XIV ; p. 1.

([2]) *Comptes rendus*, CIII, 64, 151 ; CIV, 68 ; CV, 66, 227 ; CVIII, 1308 ; CIX, 187 et Conférence faite à la Société chimique le 2 juin 1887.

mon but a été de les compléter en y ajoutant un court historique et quelques données nouvelles.

I. — Identification des camphols et des camphres correspondants.

Le camphol existe à l'état libre ou à l'état de combinaison dans un grand nombre d'essences végétales et dans le succin. On l'a retiré du *Dryobalanops camphora*, de la valériane, du *Blumea balsamifera*, de la garance, du romarin, de la marjolaine, de la lavande, de l'aspic, du succin, etc.

Pour identifier ces différents camphols entre eux, on les a purifiés par sublimation et par cristallisation dans l'éther de pétrole, puis on a déterminé leur point de fusion et leur pouvoir rotatoire.

D'autre part, on a fait les mêmes déterminations avec un certain nombre de dérivés de ces corps, parmi lesquels on a choisi le camphre, le camphre monobromé et l'acide camphorique.

Le camphre correspondant au camphol à étudier a été obtenu par oxydation de ce dernier au moyen de l'acide azotique. Le produit, lavé et séché entre des doubles de papier, fut sublimé avec de la chaux vive. Pour prendre le pouvoir rotatoire, on a employé comme dissolvant de l'alcool à 95°.

Le camphre monobromé a été préparé en chauffant à 100°, en tubes scellés, 5gr de camphre avec la quantité théorique de brome, lavant le produit de la réaction et faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool. On a pris le pouvoir rotatoire de ce dérivé en solution dans le toluène.

Enfin l'acide camphorique a été obtenu en chauffant au bain-marie, pendant cinquante heures, 1 partie de camphre avec 15 parties d'acide azotique de densité 1,27 (Wreden).

Les cristaux obtenus par refroidissement furent purifiés

par cristallisation dans l'eau. On a employé des solutions alcooliques fraîchement préparées pour déterminer le pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide.

Tous les points de fusion ont été pris avec le même thermomètre, vérifié au préalable avec le thermomètre à air, et l'on a fait la correction des températures observées.

Quant aux pouvoirs rotatoires, les mesures ont été effectuées à la même température (15 à 16°) et sur des liqueurs renfermant 1 molécule de la substance par litre de solution. Quand la solubilité du corps ne le permettait pas, on opérait sur des liqueurs renfermant une demi-molécule.

Camphol de Bornéo. Camphre de Barros. (Dryobalanops Camphora). *Ping. pien Camphor.*

Signalé pour la première fois par Martius ([1]), ce camphol fut étudié par Pelouze ([2]) qui en détermina la composition et lui donna le nom de *bornéol*. M. Berthelot ([3]) établit sa fonction alcoolique. M. Kachler ([4]) l'étudia à son tour, en prépara le camphre et l'acide camphorique qu'il trouva identiques au camphre et à l'acide camphorique ordinaire.

L'analyse microscopique des fragments des plantes qui accompagnaient les échantillons étudiés par cet auteur démontra à M. le professeur Wiesner qu'ils appartenaient au *Dryobalanops oblongifera* et au *Dryobalanops Becarii* (Dyer).

Le pouvoir rotatoire moléculaire de ce camphol a été

([1]) *Ann. Chem. und Pharm.*, t. XXV, p. 365, et t. XXVII, p. 44.

([2]) *Comptes rendus*, t. XI, p. 365.

([3]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVI, p. 51; *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 262.

([4]) *Ann. Chem. und Pharm.*, t. CXCVII, p. 86.

pris par Biot ([1]), de Montgolfier ([2]), Kachler ([3]). Ils trouvèrent respectivement $(\alpha)_j = + 33°,4$, $(\alpha)_D = + 37°$ et $(\alpha)_D = + 32°,7$.

M. Fluckiger ([4]) trouva de son côté que des solutions faites avec parties égales de ce camphol et d'alcool absolu dévient la lumière polarisée de +55° à 56° pour une colonne de 500mm.

Nous devions à l'obligeance de M. Berthelot et à celle de M. Franchimont les deux échantillons primitivement examinés par nous ([5]). D'autre part, grâce aux persévérantes recherches de M. Wagner, consul général de France à Shanghaï, auquel j'adresse ici mes sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle il s'est mis à notre disposition, nous avons pu opérer sur de notables quantités du même produit.

Tous ces échantillons avaient le même aspect extérieur, possédaient le même pouvoir rotatoire et fournirent les mêmes dérivés.

Les pouvoirs rotatoires et les points de fusion de ce camphol et des composés qui s'y rattachent sont représentés dans le Tableau ci-après. On a mis en regard les mêmes constantes physiques du camphre et de ses dérivés correspondants :

	Points de fusion.	Pouvoirs rotatoires moléculaires.
Camphol de Bornéo	208°,4	$(\alpha)_D = + 37,33$
Camphre correspondant	177,8	$(\alpha)_D = + 42,32$
Camphre monobromé	76,3	$(\alpha)_D = + 127,50$
Acide camphorique	186,5	$(\alpha)_D = + 46,00$
Camphre ordinaire	178,4	$(\alpha)_D = + 42,21$
Camphre monobromé	76,3	$(\alpha)_D = + 127,7$
Acide camphorique	187,9	$(\alpha)_D = + 46,00$

([1]) *Comptes rendus*, t. XI, p. 374.
([2]) *Bull. Soc. Chim.*, t. X, p. 729.
([3]) *Loc. cit.*
([4]) *The Pharm. Journal*, 1874, p. 829.
([5]) *Comptes rendus*, t. CIV, p. 68.

Il résulte de ces données comparatives qu'il y a identité entre les dérivés du camphol de Bornéo et ceux du camphre ordinaire.

Camphol de valériane.

Ce camphol a été retiré de l'essence de valériane officinale.

Rochfelder (1) fut le premier qui démontra que, par oxydation, cette essence fournit un produit ressemblant au camphre des Laurinées. Mais l'auteur donna une interprétation erronée de l'origine de ce corps, puisqu'il l'envisagea comme un produit d'oxydation du terpène contenu dans l'essence de valériane.

Gerhardt (2) reprit l'étude de cette essence et en isola le camphol qu'il considéra comme identique au bornéol du *Dryobalanops aromatica*.

Pierlot (3), en chauffant l'essence de la valériane avec de la potasse, obtint aussi une substance camphrée à laquelle il attribua la formule $C^{12}H^{20}O$.

Enfin M. Bruylants (4), dans ses recherches sur les essences, a démontré que le camphol de valériane existe dans l'essence du même nom, à l'état d'éthers formique, acétique et valérianique.

Aucun de ces auteurs n'a étudié les dérivés de ce camphol pour les comparer à ceux du bornéol ordinaire, ni déterminé son action sur la lumière polarisée (5).

Nous avons préparé ce corps en modifiant légèrement le procédé de M. Bruylants.

---

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LX, p. 1.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. VII, p. 286.

(3) *Ibid.*, 3e série, t. LXI, p. 291.

(4) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3e série, t. XI.

(5) Depuis ma première publication sur le camphol de valériane, M. Beckmann a repris les pouvoir rotatoire et point de fusion de ce produit, ainsi que ceux du camphre correspondant, et les nombres obtenus ne diffèrent pas beaucoup des miens (*Ann. Chem.*, t. CCL, p. 353).

Les parties d'essence de valériane passant de 220° à 250° et constituées par le mélange d'éthers mentionnés plus haut, sont chauffées avec un léger excès de potasse alcoolique, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Quand la saponification est complète, on verse le mélange dans un excès d'eau froide. Le précipité est recueilli sur une toile, lavé à l'eau, puis séché entre des doubles de papier filtre.

Le produit ainsi préparé est jaunâtre; on le sublime avec de la chaux vive. On obtient ainsi une masse blanche qui fond vers 200°, point de fusion indiqué par M. Bruylants.

Toutefois ce camphol n'est pas encore pur, car il possède encore une odeur de valériane par suite des traces d'essence dont il est imprégné. Pour le purifier, on l'a soumis à des cristallisations répétées dans l'essence de pétrole. On a finalement obtenu des cristaux se présentant sous la forme de tables hexagonales, transparentes, très friables, d'une odeur qui tient à la fois du camphre et du poivre et ne rappelant plus que vaguement la valériane.

Les points de fusion et pouvoirs rotatoires de ce camphol, du camphre, du camphre monobromé et de l'acide camphorique correspondants sont les suivants :

	Points de fusion.	Pouvoirs rotatoires moléculaires.
	°	
Camphol de valériane	208,8	$(\alpha)_D = -\ 37,77$
Camphre	178,2	$(\alpha)_D = -\ 42,96$
Camphre monobromé	75,2	$(\alpha)_D = -127,57$
Acide camphorique	186,2	$(\alpha)_D = -\ 46,16$

Les constantes physiques du camphre de matricaire et des dérivés analogues correspondants se confondent à peu près [1] avec celles ci-dessus.

---

(1) La différence observée entre les points de fusion du camphre de matricaire et du camphre dérivé du bornéol de valériane tient à ce

	Points de fusion.	Pouvoirs rotatoires moléculaires.
Camphre de matricaire......	175°	$(\alpha)_D = -41,66$
Camphre monobromé........	75,1	$(\alpha)_D = -127,74$
Acide camphorique..........	186,1	$(\alpha)_D = -46,33$

Au sens de la déviation près, tous ces corps possèdent respectivement les mêmes constantes physiques que le bornéol de Dryobalanops et ses dérivés.

Camphol de N'gai.

Ce camphol fut signalé pour la première fois par Rondot dans son *Étude pratique du commerce d'exportation de la Chine* (Paris, 1848, p. 3438). Il attribua son origine à une variété d'Artemisia connue en Chine sous le nom de *N'gai.*

C'est à M. D. Hanbury (1) que nous devons de savoir que ce camphol est extrait du *Blumea balsamifera* (D.C.) « plante herbacée, élevée et d'un aspect grossier de l'Asie orientale, une mauvaise herbe très abondante dans Assam et Burnah et dans tout l'archipel Indien ».

M. D. Hanbury ajoute qu'il est probable que le Blumea n'est pas la seule source du camphre de N'gai, car, d'après M. Frédéric Ewer, attaché aux douanes maritimes et impériales de Canton, le caractère chinois N'gai est employé pour désigner plusieurs plantes des Labiées et Composées.

Ce camphol est employé non seulement en médecine, mais encore pour la fabrication des encres de Chine parfumées.

---

qu'il est très difficile de séparer le premier de traces d'essence qui l'imprègnent.

(1) *Science papers*, p. 187, et 393 et *The Pharmaceut. Journal*, 7 mars 1874.

M. Sydney Plowmann (1) détermina la composition de ce produit ainsi que sa forme cristalline, son point de fusion (204°), sa tension de vapeur, sa densité (1,02), constantes qu'il compara à celles du camphol de Bornéo.

Il en conclut que « ces deux corps ont la même composition et probablement la même constitution chimique, mais qu'ils diffèrent par certaines propriétés physiques, le camphol de N'gai ayant une volatilité, une dureté et une fragilité un peu plus grandes que le camphol de Bornéo. »

Le camphol de N'gai posséderait « en outre une odeur se rapprochant beaucoup de celle du camphre des Laurinées, mais moins persistante, tandis que le bornéol droit, à côté de son odeur camphrée faible, en a une autre qui est poivrée et désagréable ».

M. Fluckiger (2) confirma les propriétés cristallines du N'gai et en détermina le pouvoir rotatoire, qu'il trouva être à gauche $\alpha = -43°,8$, avec une solution alcoolique à parties égales et pour une longueur de 25^{mm}, celui du bornéol de Dryobalanops étant de $+52°$ dans les mêmes conditions.

Il trouva aussi que le produit a une odeur qui se rapproche plutôt du parfum de l'ambre gris que de celui de l'absinthe.

La matière qui a servi à nos études nous est arrivée de Shangai grâce à l'obligeance de M. Lemaire, consul général de France à cette époque. Elle était renfermée dans une boîte en fer-blanc, de la contenance de 2^{lit} environ, et se présentait sous la forme de grains blancs, de la grosseur d'une fève et à odeur très agréable rappelant celle du camphre et de l'absinthe. Dans le milieu de la masse se trouvaient deux autres petites boîtes en métal, contenant

(1) *The pharmaceut. Journal*, p. 170; 1874.
(2) *The pharmaceut. Journal*, p. 829; 1874.

l'une un camphol en grains plus petits et souillé de matières étrangères ; l'autre était remplie d'une masse cristalline verdâtre fortement imprégnée d'essences.

Les gros grains, qui constituaient la majeure partie de l'envoi (700 grammes environ), fondaient à 204°,7 et possédaient le pouvoir rotatoire moléculaire $(\alpha)_D = -32,30$. Le camphre et l'acide camphorique obtenus avec ce camphol avaient respectivement les pouvoirs rotatoires moléculaires $(\alpha)_D = -37°,8$ et $-38,23$.

Soumis à des cristallisations fractionnées, on parvint à obtenir une série de produits dont le pouvoir rotatoire moléculaire allait en décroissant :

Premiers cristaux	......	$(\alpha)_D = -37°,77$
Deuxièmes »	......	$(\alpha)_D = -36,601$
Troisièmes »	......	$(\alpha)_D = -34,199$
Quatrièmes »	......	$(\alpha)_D = -31,601$
Cinquièmes »	......	$(\alpha)_D = -30,952$
Sixièmes »	......	$(\alpha)_D = -28,354$

Les premières portions qui se déposent possèdent donc le même pouvoir rotatoire moléculaire que le camphol de valériane. Elles sont constituées par un produit pur, presque complètement débarrassé de l'essence qui imprègne le camphol brut; aussi son odeur se rapproche-t-elle de plus en plus de celle du camphre mêlé de poivre, odeur caractéristique du camphol de Bornéo.

Les autres portions paraissent être composées d'un mélange de produit gauche et de droit.

Ce sont les premiers cristaux qui nous ont servi à préparer les dérivés, camphre et camphre monobromé. Quant à l'acide camphorique, on l'a obtenu par oxydation du camphol brut. Aussi son pouvoir rotatoire moléculaire est-il un peu inférieur à celui de l'acide camphorique gauche dérivé des camphres de valériane et de matricaire.

	Points de fusion.	Pouvoirs rotatoires moléculaires.
Camphol de N'gai	209°,0	$(\alpha)_D = -\ 37,77$
Camphre	177,5	$(\alpha)_D = -\ 42,10$
Camphre monobromé	75,1	$(\alpha)_D = -127,60$
Acide camphorique	185,0	$(\alpha)_D = -\ 44,66$

Les constantes physiques de tous ces composés se rapprochent assez de celles des dérivés correspondant au camphol de valériane, pour qu'on soit autorisé à considérer le bornéol de N'gai pur comme identique à celui de valériane.

Camphol parvenu sous le nom de Bang-phiên.

Ce produit nous est arrivé de Hanoï par l'entremise obligeante de M. Heckel, professeur à la Faculté des Sciences de Marseille. Il a été extrait par distillation, sur place, d'une plante herbacée dont on a joint un échantillon à l'envoi. Celle-ci a été déterminée par M. Heckel, qui lui a trouvé les caractères du *Blumea balsamifera* (D. C.).

Ce camphol, contenu dans une bouteille, avait l'aspect d'une masse cristalline imprégnée d'une essence verdâtre. Il possédait une odeur analogue à celle du camphol de N'gai, mais elle était beaucoup plus prononcée.

On l'a exprimé entre des doubles de papier et sublimé avec de la chaux.

Le camphol, sublimé et contenant encore des traces d'huile essentielle, avait un pouvoir rotatoire

$$(\alpha)_D = -38°,40.$$

Comme ses analogues, il a fallu le soumettre à des cristallisations répétées dans l'éther de pétrole pour le débarrasser de l'essence qui l'imprégnait.

On a pu retirer une certaine quantité de cette essence en traitant le papier à filtre ayant servi à exprimer le

produit brut par de l'éther. On a obteuu ainsi une huile d'un vert foncé, assez dense et possédant à un haut degré l'odeur du Bang phiên brut.

Les points de fusion et pouvoirs rotatoires moléculaires de ce camphol cristallisé et de ses dérivés : camphre monobromé et acide camphorique, ont les valeurs suivantes:

	Points de fusion.	Pouvoirs rotatoires moléculaires.
Camphol de Bang phiên..	208°,0	$(\alpha)_D = -$ 38,20
Camphre...............	178,6	$(\alpha)_D = -$ 42,76
Camphre monobromé....	76,1	$(\alpha)_D = -$ 127,70
Acide camphorique......	186,2	$(\alpha)_D = -$ 46,33

L'origine de ce camphol, l'identité des constantes physiques inscrites ci-dessus avec celles correspondantes de camphols de valériane et de N'gai permettent de conclure à l'identité de ce produit avec ces derniers.

Camphre de garance.

Ce camphol a été découvert dans les résidus de la distillation de l'alcool de garance, par M. Jeanjean, à l'obligeance duquel nous devons d'en posséder quelques grammes. Nous en avons d'ailleurs retiré nous-même d'un alcool brut de garance dont il existait encore une provision à Avignon, il y a quelques années. Un hectolitre de cet alcool, distillé au déflagmateur à 16 boules de Henninger-Lebel, nous a fourni 2gr de produit pur. Il est nécessaire de faire cristalliser le camphol de garance à plusieurs reprises dans l'éther de pétrole, pour le débarrasser d'une essence et aussi d'un peu d'alcool amylique qui s'y attache avec ténacité.

Pour comparer ce camphol à ses congénères, on a préparé les mêmes dérivés, dont on a déterminé les points de fusion et le pouvoir rotatoire. Mais, vu la faible quan-

tité de matière première qui était à notre disposition, il n'a pas été possible d'obtenir le camphre monobromé et l'acide camphorique en quantité suffisante pour pouvoir déterminer leur pouvoir rotatoire avec des solutions ayant le même degré de concentration. Aussi s'est-on borné à prendre leurs points de fusion :

	Points de fusion.	Pouvoir rotatoire moléculaire.
Camphol de garance.......	208°,1	$(\alpha)_D = -37,8$
Camphre..................	176,9	»
Camphre monobromé......	75,7	»
Acide camphorique........	186,5	»

Ainsi que le montrent les nombres ci-dessus, les points de fusion de ce camphol et de ses dérivés concordent avec ceux des autres camphols et dérivés respectifs et, comme il est gauche, on peut le considérer comme identique avec les camphols de valériane, de N'gai et de Bang-phiên.

Camphol de succin.

Vogel (1) paraît avoir été le premier à constater que, lorsqu'on soumet le succin à la distillation sèche, il se produit un corps camphré.

Dœpping (2), en chauffant dans une cornue du succin avec de l'acide azotique, recueillit également du camphre dans le récipient de l'appareil.

Reich (3), en traitant, à la température de l'ébullition, du succin pulvérisé avec une lessive concentrée de potasse, observa à son tour qu'il se condense un produit à odeur

(1) *Jahr. für Chemie*, p. 736; 1847-1848.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIX
(3) *Archiv für Pharmacie* [2], t. LI, p. 26.

camphrée, qui lui paraissait toutefois différent de celui signalé par Vogel.

Enfin, MM. Berthelot et Buignet ([1]) démontrèrent que le produit de l'action de la potasse sur le succin était un camphol dont le pouvoir rotatoire est $(\alpha)_D = +4°,1$.

Le bornéol qui a servi à cette étude a été préparé en suivant les indications des deux savants français.

On a opéré, d'une part, sur 10^{kg} de succin rouge, et, d'autre part, sur un même poids de succin jaune, tous deux préalablement pulvérisés.

Chaque kilogramme de produit a été distillé dans un alambic en cuivre, avec 250^{gr} de potasse et $2^{lit},50$ d'eau. Le liquide recueilli a été filtré, pour en séparer le bornéol et l'essence, puis épuisé avec de l'éther. Les liqueurs éthérées réunies furent évaporées et le résidu joint au camphol déjà recueilli. Ce bornéol est ensuite essoré, pour le débarrasser de la majeure partie de l'essence. Celle-ci a été distillée dans le vide. Vers 90°, sous une pression de 20^{mm}, il passe un liquide incolore à odeur aromatique, puis, au-dessus de cette température, il distille un mélange d'essence et de bornéol. On essore ce mélange pour en retirer une nouvelle portion de camphol qu'on ajoute à la première.

Le bornéol brut, ainsi isolé, a une odeur spéciale rappelant celle de l'essence dont il est imprégné. On le purifie par une série de cristallisations dans l'éther de pétrole.

Le produit pur possède la même forme cristalline et la même odeur que les autres camphols.

Les rendements en camphols purs étaient de 15^{gr} à 16^{gr} par 10^{kg} de succin et se trouvaient, par conséquent, loin d'atteindre ceux signalés par MM. Berthelot et Buignet,

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXI, p. 471.

qui en obtinrent 3^{gr} par kilogramme de succin mis en œuvre. Il est probable que la cause de cette différence résidait dans la qualité du succin employé.

Ces bornéols avaient un pouvoir rotatoire variable avec leur origine.

Le camphol retiré du succin rouge possédait le pouvoir rotatoire moléculaire $(\alpha)_D = +3,24$ (1 molécule par litre d'alcool).

Le camphol retiré du succin jaune possédait le pouvoir rotatoire moléculaire $(\alpha)_D = +4,32$ (1 molécule par litre d'alcool).

C'est ce dernier produit qui a servi à nos études.

La préparation du camphre s'est effectuée comme celle du même produit dérivé des autres camphols.

Il n'en a pas été de même du camphre monobromé.

Quand on chauffe le camphre du succin avec 1 molécule de brome, dans les mêmes conditions que les autres camphres, on observe également un abondant dégagement d'acide bromhydrique; seulement le produit de la réaction se prend par le refroidissement en une masse butyreuse qui, pressée entre des doubles de papier à filtre et soumise à des cristallisations répétées dans l'alcool, fournit finalement une très petite quantité de camphre monobromé fondant à 75° et déviant la lumière polarisée à droite. La majeure partie du produit reste sous la forme d'une masse confusément cristalline de laquelle, après de nombreux traitements, on est arrivé à isoler des cristaux fusibles à 52°,7.

L'oxydation du camphre fournit, en outre, un acide camphorique différent des acides obtenus avec les autres bornéols. Cet acide fond à 202° et se montre moins soluble que les acides droit ou gauche.

Nous résumons dans le tableau suivant les pouvoirs rotatoires et les points de fusion observés :

	Points de fusion.	Pouvoirs rotatoires moléculaires.
Camphol de succin	208°,6	$(\alpha)_D = +4°,32$
Camphre	177,3	$(\alpha)_D = +6,57$
Camphre monobromé { cristaux fondant à	75,0	et déviant à droite.
Camphre monobromé { cristaux fondant à	52,7	et inactifs.
Acide camphorique	202,0	presque inactif.

Les anomalies observées dans les points de fusion des camphres monobromés et de l'acide camphorique proviennent de ce que ces corps sont constitués par des mélanges de corps droits et de racémiques.

L'expérience directe a, en effet, démontré qu'il en était ainsi.

Nous avons préparé du camphre monobromé et de l'acide camphorique racémiques, et nous avons comparé ces dérivés avec ceux obtenus avec le camphre de succin et dont les propriétés s'écartent de celles des composés droits.

Ces racémiques ont été produits de deux manières différentes : 1° en mélangeant parties égales de droit et de gauche; 2° en partant d'un camphre racémique, dont on a oxydé une partie pour la transformer en acide camphorique et dont l'autre partie a été bromée.

La préparation de l'acide camphorique par ce dernier procédé se fait sans difficulté. Il n'en est pas de même du dérivé bromé. Quand on traite le camphre racémique par la quantité théorique de brome, en se plaçant dans les mêmes conditions qu'avec le camphre droit ou gauche, on n'obtient qu'une masse butyreuse difficile à purifier. Le rendement est, en outre, inférieur à celui des dérivés bromés droit ou gauche. On a beau varier le mode opératoire, le résultat est resté le même.

Ainsi, en nous basant : 1° sur les recherches de MM. Berthelot et Jungfleisch (¹) relatives aux chaleurs

(¹) *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 711.

de dissolution des acides tartrique et racémique, recherches desquelles ces savants concluent « qu'il paraît probable qu'en solution étendue l'acide racémique se trouve dédoublé en acide droit et gauche »; 2° sur les déterminations cryoscopiques que M. Raoult (¹) a faites sur les mêmes acides, déterminations qui le conduisent aux mêmes conclusions; 3° sur des mesures de conductibilité électrique exécutées par M. Bichat (²) sur ces mêmes corps, et dont les résultats l'amènent également aux conclusions énoncées ci-dessus; 4° enfin sur l'analogie qui existe entre ces racémiques et ceux que nous étudions, nous avons fait réagir le brome sur une solution chloroformique de camphre racémique. En opérant ainsi, nous supposions qu'en liqueur étendue le brome agirait individuellement sur chacun des camphres, comme il agit quand on brome l'un d'eux seulement.

Il n'en est rien. Malgré cette modification apportée à notre mode opératoire, nous obtenions toujours, comme produit final de la réaction, une masse onctueuse, difficile à purifier et relativement pauvre en camphre racémique monobromé.

Ce fait n'est d'ailleurs pas unique dans son genre; on sait, en effet, que lorsqu'on veut préparer directement et non par mélange certains dérivés racémiques, on se heurte à des difficultés qui souvent sont insurmontables. M. Piutti (³), dans ses recherches sur l'asparagine, a essayé de faire la synthèse d'une asparagine inactive par compensation, en traitant de l'éther aspartif inactif par de l'ammoniaque. Ses tentatives ont échoué, et cependant

(¹) *Zeitschrift für Phys. Chemie,* t. I, p. 186.

(²) Communication verbale. — Depuis la publication de nos résultats dans les *Comptes rendus,* M. Ostwald, d'une part, et M. D. Berthelot de l'autre, ont confirmé les expériences inédites de M. Bichat.

(³) *Comptes rendus,* t. CIV, p. 1627.

il a obtenu facilement une asparagine active en partant d'un éther aspartique actif.

Quoi qu'il en soit de ces particularités si curieuses, nous donnons, dans le Tableau ci-dessous, outre les points de fusion des dérivés préparés, ceux des camphols et camphres racémiques, ainsi que ceux de leurs isomères actifs :

	Préparés par mélange.	Préparés en partant du camphol racémique.
Camphol racémique	210,3	»
Camphre racémique	178,6	178,8
Camphre monobromé racémique.	51,1	51,1
Acide racémocamphorique	204,8	205,2

	Points de fusion des isomères droits ou gauches.
Camphol	208°-210°
Camphre	177-178
Camphre monobromé	76
Acide camphorique	187

Ces points de fusion montrent d'abord que les racémiques obtenus par les deux procédés sont identiques; en second lieu, qu'il existe une différence très grande entre les points de fusion des acide camphorique et camphre monobromé racémiques et ceux des droits ou gauches correspondants.

Il convient encore de remarquer que la solubilité n'est pas la même. Le camphre monobromé racémique est beaucoup plus soluble dans l'alcool que l'isomère droit ou gauche, ainsi que le montrent les déterminations que M. P.-Th. Muller a bien voulu effectuer pour nous.

Solubilité du camphre monobromé droit.

100gr d'alcool à				
1.......	15°,25	dissolvent	12gr,06	moyennes d'expériences concordant à 0,5 pour 100 près.
2.......	25,5	»	19,66	
3.......	40,5	»	50,75	
4.......	50	» env.	130,00	moyennes d'expériences qui ne concordent plus qu'à 5 à 6 p. 100 près.
5.......	55	»	290,00	
6.......	60,5-61	»	705,00	

Les déterminations avec le camphre monobromé racémique ne présentent pas le même degré de rigueur, par suite de la plus grande volatilité de ce composé. On a constaté qu'à 15°,25 la solubilité est de 42gr,24 pour 100, pour passer de 160 à 180 pour 100 à la température de 26°, et à 507-580 pour 100 à 30°.

Pour l'acide racémocamphorique, c'est l'inverse qui a lieu, comme l'a d'ailleurs déjà démontré M. Chautard.

Ces écarts observés entre les points de fusion des dérivés racémiques et actifs nous donnent maintenant la clef des différences constatées dans les points de fusion des mêmes dérivés obtenus avec le camphol de succin.

Il en résulte donc que ce camphol est un mélange de camphol droit et de camphol gauche, dans lequel le premier domine.

Bornéol et camphre de romarin.

M. Bruylants [1] a été le premier à constater la présence du bornéol dans l'essence de romarin. Mais, d'après l'auteur, ce bornéol, chauffé avec de l'anhydride acétique, fournit un éther acétique bouillant vers 230° et donnant, par saponification avec de la potasse alcoolique, un terpène $C^{10}H^{10}$ et de l'acétate de potasse.

---

[1] *Bulletin de l'Académie royale de Médecine de Belgique,* 3e série, t. XIII, n° 1.

M. E. Weber (¹) admit également l'existence du bornéol dans l essence de romarin, sans toutefois isoler ce corps.

Le camphre de romarin avait été antérieurement l'objet de recherches de la part de M. Lallemand (²), qui lui attribua le pouvoir rotatoire moléculaire $(\alpha)_D = +30°$ environ.

M. de Montgolfier (³) le soumit également à l'étude; il lui trouva le pouvoir rotatoire moléculaire $(\alpha)_D = +10°,5$ et fit agir sur lui la potasse alcoolique. Il en retira un camphol gauche $(\alpha)_D = -2°,66$, fournissant par oxydation un camphre droit $+4°,7$, différant de 6°, soit plus de moitié, du camphre dont il était parti. L'auteur admit que le camphre de romarin est un mélange de camphre droit et de camphre gauche, et que dans l'action de la potasse ce dernier était plus facilement attaqué que le produit droit. Nous verrons plus loin que M. de Montgolfier, ignorant l'existence du camphol gauche dans le camphre de romarin, n'a pu trouver l'explication véritable des faits observés et qu'il y a lieu d'en donner une autre interprétation.

Le camphre de romarin étudié par nous a été préparé en soumettant l'essence à la distillation fractionnée. Les portions passant au-dessus de 190° laissent déposer par refroidissement de notables quantités d'un mélange de camphre et de bornéol.

Ce mélange, préalablement essoré, a été exprimé entre des doubles de papier et purifié par sublimation avec de la chaux.

Pour séparer le camphol du camphre, on s'est basé sur la propriété que possèdent les alcools de former avec les

---

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CCXXXVIII, p. 92.
(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVII, p. 412.
(³) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XIV, p. 61.

acides bibasiques, pris en excès, des éthers acides solubles dans les alcalis ou les carbonates alcalins. A cet effet, on a trituré 200gr de camphre de romarin avec un excès d'acide succinique pulvérisé (120gr), et le mélange a été chauffé, dans des matras résistants, à une température d'environ 140°, pendant 48 heures.

Quand on a retiré les matras, leur contenu se composait de deux couches : l'une, solide et cristalline, était constituée par de l'acide succinique; l'autre, semi-fluide et jaunâtre, surnageait et renfermait l'excès de camphre et la combinaison de l'acide succinique avec le bornéol. Par le refroidissement, le tout s'est pris en une masse compacte. On a traité cette masse par de l'éther, qui a dissous le camphre et le succinate acide de bornéol, tandis que l'acide succinique est resté insoluble. La liqueur éthérée a ensuite été épuisée avec une solution de carbonate de soude qui s'empare du succinate acide de bornéol. Pour isoler celui-ci, il suffit, après avoir lavé le liquide avec de l'éther pour enlever les traces de camphre entraînées, de sursaturer avec de l'acide sulfurique, d'agiter de nouveau avec de l'éther et d'évaporer la solution éthérée.

On obtient finalement une masse onctueuse présentant tous les caractères des succinates acides de camphols.

Veut-on préparer directement le bornéol, il est inutile d'isoler cet éther acide; il vaut, en effet, mieux faire bouillir la liqueur contenant à l'état de sel de sodium le succinate acide de camphol, et séparer par filtration le bornéol qui se précipite.

Ce camphol est ensuite purifié, soit par sublimation, soit par cristallisation, dans l'éther de pétrole. Les cristaux obtenus ressemblent à ceux du bornéol ordinaire. Ce sont des lames hexagonales, à odeur de camphre mêlé de poivre, et fondant à 207°, 5.

Le camphre de romarin mis en œuvre renfermait environ 5 pour 100 de ce camphol.

Une partie de ce dernier a été convertie en camphre, dont on a pris le pouvoir rotatoire et le point de fusion. Ce camphre a été ensuite transformé en camphre monobromé, et le dérivé obtenu a été soumis à des cristallisations fractionnées. On a isolé ainsi deux sortes de cristaux : les uns étaient constitués par du camphre monobromé gauche, et les autres, plus solubles et cristallisant en dernier lieu, par le dérivé racémique.

Pour nous assurer que l'acide succinique avait enlevé tout le bornéol contenu dans le camphre de romarin brut, on a agité celui-ci, après son traitement à l'acide succinique, avec de l'acide azotique concentré. Il ne s'est produit aucun dégagement de vapeurs nitreuses; de plus, le pouvoir rotatoire du produit n'a pas varié.

Nous avons résumé, dans le tableau suivant, toutes les déterminations qui ont été faites, pour nous rendre compte de la nature du mélange qui constitue le camphre de romarin :

	Points de fusion.	Pouvoirs rotatoires moléculaires.
	o	o
Camphre de romarin brut	»	$(\alpha)_D = + 17,00$
Bornéol retiré de ce camphre	207,51	$(\alpha)_D = - 23,59$
Camphre correspondant à ce bornéol	178,65	$(\alpha)_D = - 29,60$
Dérivés monobromés préparés avec ce camphre, cristaux fondant à	76,00	$(\alpha)_D = - 124,00$
Dérivés monobromés préparés avec ce camphre, cristaux fondant à	51,00	o
Camphre de romarin débarrassé du bornéol	»	$(\alpha)_D = + 21,7$
Le même, après avoir été traité par de l'acide azotique	»	$(\alpha)_D = + 21,05$

Le camphre monobromé gauche, préparé avec le camphre dérivé du bornéol, ne possède pas tout à fait le pouvoir rotatoire normal, qui est d'environ 127°. Cela tient à la difficulté qu'on éprouve à le séparer totalement du dérivé droit qui lui est mélangé.

Le camphre de romarin, débarrassé du bornéol, possède un pouvoir rotatoire inférieur à celui du camphre

pur. Il est donc également formé par un mélange de droit et de gauche.

Lorsqu'on le traite par du brome, on obtient en effet un produit que des cristallisations répétées permettent de scinder en un dérivé monobromé dont le pouvoir rotatoire moléculaire se rapproche de plus en plus de $+127°$, c'est-à-dire de celui du camphre monobromé droit pur. Dans les liqueurs mères s'accumule au contraire un produit dont le point de fusion diminue et dont le pouvoir rotatoire tend vers o. Ces faits semblent prouver que ce dernier est du camphre monobromé racémique.

De l'ensemble des résultats que nous venons d'exposer, nous pouvons conclure que « le camphre de romarin étudié par nous, est un mélange de bornéols droit et gauche dans lequel ce dernier domine, et de camphres droit et gauche où le premier est en excès ».

Les proportions suivant lesquelles ces différents produits se trouvent mélangés peuvent naturellement varier avec chaque échantillon de camphre de romarin.

La présence du bornéol gauche dans le camphre de romarin, présence qui a échappé à M. de Montgolfier [1], explique pourquoi, dans le traitement de ce camphre brut par de la potasse alcoolique, ce savant a obtenu un camphol qui, par oxydation, fournit un camphre droit de pouvoir rotatoire inférieur à celui du produit brut primitif.

Nous avons, en effet, suffisamment démontré que les camphres droit et gauche sont chimiquement identiques; il est donc difficile d'admettre que la potasse alcoolique attaque plus facilement l'un ou l'autre de ces produits.

Dans l'expérience citée de M. de Montgolfier, l'alcali a transformé les camphres en des quantités de bornéols exactement proportionnelles aux poids de corps droit et

---

[1] *Loc. cit.*

de corps gauche contenus dans le mélange et, d'après tout ce que nous savons sur l'action de la potasse alcoolique sur le camphre, ces bornéols devraient fournir par oxydation un camphre de pouvoir rotatoire moléculaire rigoureusement identique à celui du produit primitif.

Mais, en isolant ces bornéols des camphres non attaqués, par la méthode de l'acide stéarique, M. de Montgolfier a en même temps éthérifié le bornéol gauche préexistant, et c'est le mélange de tous ces camphols qui lui a donné les résultats sur lesquels il a basé ses conclusions.

Camphols artificiels obtenus par hydrogénation des camphres.

La transformation du camphre en bornéol peut s'effectuer de différentes manières :

M. Berthelot ([1]) chauffe du camphre avec de la potasse alcoolique à une température de 180°. Dans cette réaction, une partie du camphre est convertie en bornéol, une autre partie est transformée en camphate de potasse, tandis qu'une notable portion reste inattaquée. Pour séparer le bornéol, M. Berthelot conseille de chauffer le mélange avec de l'acide stéarique, d'isoler le stéarate de camphol et de le saponifier.

Cette séparation se fait plus facilement en employant la méthode décrite par nous, pour isoler le bornéol de romarin du camphre auquel il se trouve mélangé.

Le second procédé est dû à M. Baubigny ([2]) qui traite une solution de camphre dans du toluène par du sodium, puis, la dissolution effectuée, sature par un courant d'acide carbonique sec.

M. Brühl (*D. Chem. Ges.*, t. XXIV, p. 3384) substitue de l'éther anhydre au toluène et opère avec du sodium en

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVI, p. 94.
([2]) *Ibid.*, 4e série, t. XIX, p. 221.

fils de $\frac{1}{5}$ de millimètre de diamètre. Il fait en outre passer l'acide carbonique dans le mélange, avant dissolution complète du sodium.

Il résulte d'essais que nous avons entrepris avec M. Minguin qu'on peut remplacer le sodium en fils par des copeaux qu'on obtient en raclant des bâtons de métal maintenu sous le benzène avec un couteau.

On sait que dans la réaction de M. Baubigny il se forme un mélange de camphocarbonate et de bornéocarbonate de sodium solubles dans l'eau. La solution de ce dernier, étant peu stable, se scinde peu à peu en bicarbonate de sodium et en camphol qui se précipite :

$$C^{10}H^{17}OCO^{2}Na + H^{2}O = C^{10}H^{18}O + CO^{3}NaH.$$

MM. C.-L. Jackson et A.-L. Mencke [1] conseillent de traiter une solution alcoolique de camphre par du sodium. Bien que MM. Kachler et Spitzer [2] aient prétendu que ce procédé ne donne pas de résultats satisfaisants, il a été démontré par M. L. Jackson [3], par M. Immendorff [4], par M. Wallach [5] et enfin par nous, qu'on peut arriver à transformer la totalité du camphre en camphol lorsqu'on opère d'après les indications de M. Wallach.

M. Beckmann hydrogène le camphre au sein de l'éther anhydre ou de tout autre liquide indifférent vis-à-vis du sodium (*D. Chem. Ges.*, t. XXI, p. 321).

Enfin, à la suite de recherches que nous avons faites sur l'action des alcoolates de soude sur le camphre, à une température de 200° à 220°, nous avons constaté qu'on peut transformer très facilement ce corps en bornéol. La réaction a lieu non seulement avec l'alcool éthylique,

---

(1) *Am. Chem. Journ.*, t. V, p. 250.
(2) *Mon. f. Chem.*, t. V, p. 20.
(3) *D. Chem. Ges.*, t. XVIII, p. 335.
(4) *Ibid.*, t. XVII, p. 1036.
(5) *Ann. Chem. und Ph.*, t. CCXXX, p. 225.

mais encore avec les alcools propylique et butylique primaires. Quand on opère avec ces derniers alcools, il se forme en même temps des produits huileux dont l'étude reste encore à faire.

Le mode opératoire suivi pour effectuer l'hydrogénation du camphre suivant notre procédé consiste à introduire, dans des tubes de verre épais, 5^{gr} de camphre, 30^{gr} d'alcool absolu tenant en dissolution 0,75 de sodium et, après avoir scellé à la lampe, à chauffer pendant vingt-quatre heures à une température de 200 à 220°. Après refroidissement, on constate quelquefois, surtout quand on emploie un léger excès de sodium, un dépôt qu'on a reconnu être du camphol sodé.

A l'ouverture des tubes, il se dégage des torrents d'un gaz qu'on a caractérisé comme de l'hydrogène pur. Le produit traité par de l'eau donne une masse plus ou moins colorée qu'on dissout dans l'éther.

La solution éthérée, soumise à l'évaporation spontanée, laisse déposer des cristaux de bornéol qu'on purifie en le faisant cristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

Ce camphol fond à 208°-210°. Oxydé, il fournit du camphre droit avec son pouvoir rotatoire primitif.

Les eaux de lavage renferment du carbonate de soude ainsi que des traces d'acétate et de camphate de soude.

Ce mode d'hydrogénation du camphre se rapproche de celui découvert par M. Berthelot.

Il en diffère cependant par quelques points essentiels. La transformation du camphre en bornéol est pour ainsi dire totale, ce dernier pouvant être isolé très facilement, par simple cristallisation, des produits engendrés dans la réaction. De plus, il ne se forme que des traces de camphate de soude, traces qui ne peuvent être dues qu'à la petite quantité d'eau que renferme l'alcoolate ou qui prend naissance dans le cours de la réaction.

Le rendement en bornéol est environ de 8gr à 10gr de produit pur par 15gr de camphre mis en œuvre. Les liqueurs mères contiennent des corps huileux en petite quantité. Ces produits, par analogie avec ce qui se passe quand on traite le camphre par du benzylate de soude ([1]), renferment sans doute un composé identique ou isomère avec l'éthylcamphre, de telle sorte que, dans son ensemble, la réaction peut se traduire par l'équation

$$2C^{10}H^{16}O + C^2H^5OH + C^2H^5ONa$$
$$= C^{10}H^{18}O + C^{10}H^{15}OC^2H^5 + C^2H^3O^2Na + H^2.$$

Nous nous proposons de revenir sur ce travail et d'isoler le composé dont nous entrevoyons l'existence.

Les procédés d'hydrogénation que nous venons d'exposer ont surtout été appliqués au camphre droit. Le camphre gauche, ayant même fonction chimique et même constitution que son isomère physique, donnera, dans les mêmes conditions, des bornéols qui seront les stéréo-isomères de ceux préparés avec le camphre droit.

Nature des camphols obtenus par hydrogénation des camphres.

Déjà M. Riban ([2]) avait observé que le bornéol obtenu par hydrogénation du camphre droit, d'après la méthode de M. Baubigny, possédait un pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +2°,36$ inférieur à celui du bornéol naturel. Il attribua cette différence à une perte de pouvoir rotatoire produite dans l'action du sodium, le camphre qui lui a servi de point de départ ayant le pouvoir rotatoire normal.

M. de Montgolfier ([3]) a démontré que le même fait se produit quand on prépare le camphol d'après le procédé de M. Berthelot. Il a obtenu ainsi des bornéols dont le pou-

([1]) A. Haller, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 1490.
([2]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VI.
([3]) *Ibid.*, 5e série, t. XIV, p. 13.

voir rotatoire variait de $+1°41'$ à $19°45'$, et a fait voir que l'emploi d'une très forte proportion de potasse ou d'alcool aqueux donne des bornéols à pouvoir rotatoire plus élevé.

De semblables écarts ont été observés avec des camphols préparés d'après la méthode de M. Baubigny.

Cette méthode a même permis à M. de Montgolfier d'isoler, en fractionnant les précipitations d'une même préparation, des bornéols dont le pouvoir rotatoire variait de $+22°24$ à $-24°$. Il est même arrivé, *en partant du camphre droit,* à obtenir un bornéol $(\alpha)_D = -34°$.

Ce savant a, en outre, démontré que tous *ces camphols, obtenus par hydrogénation du camphre droit, qu'ils soient droits ou gauches, fournissent par oxydation ce même camphre droit, avec son pouvoir rotatoire primitif* $(\alpha)_D = +41°$ à $42°$.

M. de Montgolfier (¹) a, de plus, fait voir que si l'on opère sur du camphre gauche de matricaire, les mêmes phénomènes se reproduisent, mais dans un sens inverse.

De l'ensemble de ses recherches, ce savant conclut que, dans l'action de la potasse alcoolique ou du sodium sur le camphre, il se forme un mélange à parties égales d'un bornéol *stable*, déviant la lumière polarisée dans le même sens que le camphre employé et d'un bornéol *instable* de pouvoir rotatoire inverse, mélange qui, par oxydation, régénère le camphre avec ses propriétés primitives, et, en particulier, avec son pouvoir rotatoire primitif.

Notre étude sur les camphols préparés par hydrogénation des camphres a eu pour but de confirmer dans leur ensemble les conclusions de M. de Montgolfier concernant les bornéols instables, et d'ajouter, aux résultats obtenus, des faits entièrement nouveaux.

Nous allons d'abord montrer qu'en hydrogénant le camphre droit soit par la méthode de Jackson, soit par

(¹) *Comptes rendus,* t. LXXXIX, p. 101.

notre méthode, on obtient également un mélange de bornéol droit stable et de bornéol gauche instable.

En partant d'un camphre de pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +42°$ le procédé de Jackson-Wallach nous a, en effet, fourni du bornéol dont le pouvoir rotatoire varie suivant la préparation de $+26°$ à $+34°$. Ce bornéol, oxydé au moyen de l'acide azotique, a redonné du camphre avec son pouvoir rotatoire primitif.

Un camphre $(\alpha)_D = +42°$, chauffé avec de l'alcoolate de soude dans les conditions qui ont été exposées plus haut, a fourni de même un mélange des deux bornéols. Une première cristallisation du produit possédait le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +13°$, tandis que les eaux mères ont déposé une nouvelle portion de pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +12°$. Dans une autre opération, on avait obtenu un camphol de pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = +16°$. Tous ces bornéols engendrent le camphre droit avec son pouvoir rotatoire primitif, quand on les oxyde au moyen de l'acide azotique.

Enfin nous croyons pouvoir ajouter que, dans d'autres synthèses du bornéol, il se forme des mélanges analogues. Il en est ainsi quand on combine directement le camphène droit ou gauche (1) avec les acides formique ou acétique. Pour le démontrer, il suffit d'examiner une des expériences de M. Lafont (2) concernant ces synthèses. En partant d'un camphène gauche, ce savant a obtenu des corps qui possédaient les pouvoirs rotatoires suivants :

Pouvoir rotatoire du	camphène primitif........	$(\alpha)_D = -80°,37$
»	formiate produit.........	$(\alpha)_D = +10,3$
»	camphol retiré...........	$(\alpha)_D = +6,54$
»	camphre correspondant...	$(\alpha)_D = -9,3$

Ces pouvoirs rotatoires du camphol et du camphre, montrent clairement que le premier est un mélange de cam-

(1) Bouchardat et Lafont, *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, t. XVI, p. 246.

(2) Lafont, *ibid.*, t. XV, p. 172.

phols stables et de camphol droit instable, puisque l'oxydation le transforme en du camphre gauche de signe contraire. Comme le pouvoir rotatoire de ce camphre est inférieur à 42°, pouvoir rotatoire moyen du camphre ordinaire, on peut même ajouter que dans l'action de l'acide formique sur le camphène gauche, il se forme un mélange de camphols droit et gauche stables et de camphol droit instable.

Cette faculté que possèdent les camphres droit et gauche de pouvoir fournir par hydrogénation deux bornéols, étant bien établie, nous allons exposer les procédés employés pour séparer ces camphols les uns des autres, et compléter l'étude de leurs propriétés.

Nous montrerons ainsi que les camphols appelés *stables* par M. de Montgolfier sont identiques aux camphols naturels, tandis que les camphols instables n'ont pas de correspondants parmi les produits naturels.

Comme nous l'exposerons à la fin de notre travail sur les bornéols et leurs dérivés, on peut considérer les camphols instables comme des *isomères dans l'espace, des isomères stéréochimiques* des camphols stables.

Pour abréger, nous appellerons ces derniers des camphols α, tandis que leurs isomères seront désignés sous les noms de camphols β ou d'isocamphols. Le sens de la rotation du bornéol sera marqué par les signes + et — placés au-dessus des lettres α et β.

Comme il peut exister deux sortes d'inactifs, nous réserverons le nom de *racémique* aux camphols constitués par les isomères inverses du même genre ou énanthiomorphes, qui fournissent par oxydation du camphre racémique. Les autres inactifs seront désignés par les lettres $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$ et $\overset{-}{\alpha}\overset{+}{\beta}$ qui indiquent les camphols qui font partie du mélange.

En résumé, on pourra diviser les camphols en trois grands groupes comprenant :

I. Camphols α (camphols stables de M. de Montgolfier).	Droit $\overset{+}{\alpha}$ Gauche $\overset{-}{\alpha}$	Purs, ils ont, en général, le pouvoir rotatoire moyen $\pm 37°$ à $\pm 38°$ et fournissent par oxydation un camphre de pouvoir rotatoire moyen $\pm 42°$ environ, et qui est de même sens que celui du camphol (1).
II. Camphols β ou isocamphols (isomères stéréochimiques des camphols α.) (Camphols instables de M. de Montgolfier).	Droit $\overset{+}{\beta}$ Gauche $\overset{-}{\beta}$	Leur pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu est égal ou peut être supérieur à $\pm 34°$. Oxydés, ils donnent naissance à un camphre de pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = \mp 42°$ de signe contraire à celui du camphol β.
III. Camphols inactifs obtenus en mélangeant parties égales de	Camphols α droit et gauche. Camphols β droit et gauche.	Ces deux *racémiques* fournissent par oxydation du camphre inactif par compensation.
	Camphols α droit et β gauche.	Le camphre correspondant est droit.
	Camphols α gauche et β droit.	Le camphre correspondant est gauche.

(1) Ces pouvoirs rotatoires se rapportent à des solutions renfermant 1 molécule de substance par litre à une température de 15° à 16°.

Il resterait enfin le camphol inactif véritable. Bien que son existence soit admise par M. de Montgolfier et implicitement par M. Jungfleisch, qui admet celle du camphre, nous croyons qu'il y a lieu de faire de nouvelles recherches pour établir d'une façon précise l'individualité chimique d'un pareil corps ; car, d'après les théories actuelles, son existence nous paraît problématique. Des essais ont depuis longtemps été entrepris pour élucider cette question, mais ils ont toujours échoué à cause de la difficulté qu'on rencontre à séparer les corps droits de leurs isomères gauches.

Camphol α droit artificiel.

Le meilleur moyen à employer pour obtenir ce produit à l'état pur consiste à partir d'un camphol préparé soit d'après la méthode de M. Baubigny, soit d'après celle de MM. Jackson-Wallach.

Pour avoir de bons rendements, il est nécessaire que le camphol brut ait un pouvoir rotatoire se rapprochant autant que possible de + 37°, pouvoir rotatoire qui est celui du bornéol droit pur. M. de Montgolfier a montré qu'en chauffant un mélange de deux bornéols α droit et β gauche avec de l'acide stéarique à 275°, on obtient un stéarate qui, par saponification, fournit un bornéol α droit pur.

Ce procédé étant fort long, il est plus avantageux de chauffer le mélange des bornéols avec un excès d'acide acétique cristallisable à 200°, pendant trois jours environ, à laver et à rectifier. On obtient ainsi du camphène et un mélange d'acétates qu'on refroidit à quelques degrés au-dessous de 0° et dont on amorce la cristallisation au moyen d'un cristal d'acétate de camphol droit pur. Les cristaux sont recueillis, puis de nouveau fondus, et le liquide refroidi, traité comme il vient d'être dit, cristallise une seconde fois. On décante et l'on exprime rapidement les aiguilles cristallines entre des doubles de papier. Pour les obtenir très nettes et très pures, il suffit de les re-

prendre par de l'éther de pétrole et de soumettre le liquide à l'évaporation spontanée.

L'acétate de bornéol se dépose, dans ces conditions, en tables très distinctes ou en prismes à six pans, pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur.

En partant d'un bornéol de pouvoir rotatoire

$$(\alpha)_D = +10°,$$

nous avons obtenu un acétate fondant à 30° (1), dont le pouvoir rotatoire est

$$(\alpha)_D = +44°,58,$$

c'est-à-dire exactement la valeur de l'acétate de bornéol de Dryobalanops. Saponifié, cet éther a fourni un camphol ayant le pouvoir rotatoire

$$(\alpha)_D = +37°,63,$$

du bornéol droit pur.

Camphol α gauche artificiel.

Le camphol gauche de matricaire se comporte dans toutes ses réactions comme le camphre droit, dont il est l'isomère physique. La rareté du produit ne nous a pas permis de répéter avec ce corps les essais effectués avec le camphre droit. M. de Montgolfier (2) a d'ailleurs montré que l'hydrogénation du camphre gauche fournit un mélange de camphol gauche α et d'isocamphol droit. Nous-même avons également fait voir qu'en soumettant le camphre gauche à l'action du sodium, il se forme un pareil mélange (*voir* camphol inactif $\overset{-}{\alpha}\overset{+}{\beta}$). On peut, sans aucun doute, isoler de ce mélange le dérivé α en suivant

(1) Dans la Note parue aux *Comptes rendus*, on a donné comme point de fusion 24°; de nouvelles déterminations faites par M. Minguin ont montré que l'acétate absolument pur et exempt de camphène fond à 30°

(2) *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 101.

les méthodes que nous venons de décrire à propos du camphol droit α.

Isocamphol ou camphol gauche β.

Dans ce qui précède, nous avons fait ressortir que cet isomère stéréochimique du bornéol α droit prend naissance en même temps que lui, toutes les fois qu'on hydrogène le camphre droit.

De nombreux essais ont été tentés pour trouver une méthode qui permette de séparer pratiquement ces deux bornéols l'un de l'autre, et d'obtenir l'isomère β à l'état de pureté. Tous ont échoué. Le meilleur procédé pour préparer ce corps est encore celui indiqué par M. de Montgolfier (¹).

On réduit le camphre droit d'après la méthode de M. Baubigny, en ayant soin de ne pas employer la quantité théorique de sodium et de ne pas prolonger l'action de la chaleur, une fois la dissolution effectuée. On termine la préparation comme à l'ordinaire et l'on recueille de vingt-quatre heures en vingt-quatre heures le bornéol qui se précipite. Au bout de trois jours, on abandonne le liquide à lui-même, et, huit ou dix jours après, le précipité est recueilli, lavé et sublimé avec de la chaux vive. Cette dernière portion peut être considérée comme de l'isocamphol à peu près pur.

M. de Montgolfier, qui a découvert ce corps, le considère comme très hygrométrique. Il a en outre démontré que, chauffé avec de l'eau à une température de 200°, il devient inactif; que l'acide stéarique le convertit en bornéol droit α à une température de 225°. Enfin, il a fait voir que la chaleur seule le transforme à 350° en camphol $\overset{+}{\alpha}$ et que, dans ces conditions, il se produit en même temps du camphol inactif véritable (*loc. cit.*).

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, [5], t. XIV, p. 23.

L'isocamphol gauche préparé par nous a l'aspect extérieur des autres camphols. Il possède la même odeur et paraît plus volatile. Pour prendre son point de fusion qui est situé vers 212°, il est nécessaire d'opérer en tube fermé, car, en tube ouvert, il se volatilise sans fondre.

Au sein de l'éther de pétrole, il cristallise en feuilles de fougères et non en tables hexagonales et relativement denses, comme les camphols α.

Oxydé, il fournit du camphre droit avec un pouvoir rotatoire normal.

Il est beaucoup plus soluble dans les dissolvants éther, alcool, benzène, toluène, éther de pétrole, que les isomères α.

Le pouvoir rotatoire de ce composé varie avec la nature de ces dissolvants, tandis que le camphol α gauche possède le même pouvoir rotatoire, quel que soit le liquide au sein duquel il est dissous (ne fait exception que l'alcool méthylique).

Pour rendre les résultats comparables, nous avons réuni sous forme de Tableau les nombres fournis par les deux bornéols stéréochimiquement isomères. Les déterminations ont été faites avec des liqueurs renfermant une demi-molécule de camphol par litre à une température de 13° à 15°.

Dissolvant.	Pouvoir rotatoire moléculaire du camphol gauche α.	Pouv. rot. de l'isocamphol gauche.
Alcool méthylique	$(\alpha)_D = -35,93$ (moy. de trois dét.)	$(\alpha)_D = -30,00$
éthylique absolu	$= -37,33$ (moy. de deux dét.)	$= -32,90$
isopropylique	$= -37,23$	$= -33,33$
isobutylique	$= -37,23$	$= -33,54$
Acétone	$= -37,87$	$= -22,94$
Ligroïne	$= -37,12$	$= -22,72$
Ether acétique	$= -37,55$	$=$
Benzine	$= -37,66$	$= -19,18$
Toluène	$= -37,87$	$= -18,93$
Xylène	$= -37,66$	$= -18,95$
P. méthylpropylbenzique	$= -37,66$	$= -18,97$

L'alcool méthylique seul semble exercer une influence sur le camphol gauche α. Pour nous assurer que cette action existe réellement, nous avons fait trois déterminations avec de l'esprit de bois de diverses provenances. L'un des échantillons avait même été purifié en passant par l'oxalate. Pour une longueur de 20^{cm}, on a observé les déviations

$$\alpha = -5°30', \qquad \alpha = -5°34', \qquad \alpha = +5°32',$$

soit, en moyenne — 5° 32', d'où

$$(\alpha)_D = -35,93.$$

Une autre série d'essais faits avec d'autres échantillons de camphols nous ont donné les nombres suivants :

Dissolvant.	Camphol gauche α.	Isocamphol gauche.
Alcool absolu.......	$(\alpha)_D = -38,52$	$(\alpha)_D = -33,11$
Ligroïne............	$(\alpha)_D = -38,52$	$(\alpha)_D = -26,62$
Toluène............	$(\alpha)_D = -38,20$	$(\alpha)_D = -20,77$

A l'exception des solutions de camphol α gauche dans la ligroïne ($\frac{1}{2}$ molécule par litre), toutes les liqueurs renfermaient 1 molécule par litre et avaient par conséquent une concentration double de celles qui ont servi aux mesures indiquées dans le premier Tableau.

L'ensemble de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

1° Le pouvoir rotatoire du camphol gauche α ne change pas, quelle que soit la nature du dissolvant employé. L'alcool méthylique seul semble faire exception jusqu'à présent. Il en est sans aucun doute de même du camphol droit α.

2° L'isocamphol gauche possède un pouvoir rotatoire qui varie avec la nature du dissolvant, les conditions de température et de dilution restant les mêmes.

3° Les dissolvants de même fonction et appartenant à

la même série homologue exercent en quantité la même influence. Ainsi, les alcools de la série $C^n H^{2n+2} O$ semblent avoir une action identique. L'acétone et la ligroïne font cependant exception, car, bien qu'ils aient une fonction différente, ils abaissent le pouvoir rotatoire d'une même quantité.

Enfin, les carbures benzéniques diminuent ce pouvoir rotatoire de moitié environ.

Les recherches de Biot, de MM. Pasteur, Vignon, Muntz et Aubin, Gernez, Hesse, etc., ont montré depuis longtemps que le pouvoir rotatoire de beaucoup de combinaisons est modifié quand on introduit dans leurs dissolutions certains sels ou acides.

On sait d'autre part, d'après les travaux de MM. Oudemans, Hesse, etc., que la nature du dissolvant peut exercer une influence sur le pouvoir rotatoire de bon nombre de composés.

Le phénomène que nous venons de signaler présente cette particularité intéressante, qu'il ne se produit qu'avec les isocamphols et non avec leurs isomères stéréochimiques. Or, comme dans ces composés isomères le noyau camphre reste le même, cette manière de se comporter différemment avec les dissolvants, tient uniquement à une variation dans l'orientation des éléments qui constituent le groupement alcoolique $-\overset{|}{C}\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown OH. \end{matrix}$

Y a-t-il, dans le cas des isocamphols, combinaison avec les solvants, et cette combinaison n'aurait-elle pas lieu lorsqu'il s'agit des camphols α? Nous ne saurions nous prononcer sur cette question.

Bien que M. de Montgolfier n'ait pas réussi à préparer un isocamphol gauche dont le pouvoir rotatoire soit supérieur à — 34,12, il n'en admet pas moins que ce bornéol possède le pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -37$ quand il est pur.

Une fois seulement, il nous est arrivé de pouvoir préparer une petite quantité de ce camphol-β à pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -34^\circ,2$, et les essais faits pour obtenir une substance à pouvoir rotatoire plus élevé sont toujours restés sans succès.

Il y aurait peut-être lieu de se demander si l'alcool n'exerce pas une influence sur le pouvoir rotatoire de ces composés, et si la valeur 34° n'exprime pas la rotation du corps pur en solution alcoolique.

Ajoutons enfin, qu'il n'est pas absolument nécessaire que l'isocamphol gauche pur ait le même pouvoir rotatoire moléculaire que son stéréoisomère α. L'orientation des éléments ou radicaux qui contribuent à rendre le groupement alcoolique $\overset{|}{\underset{|}{C}}\langle{}^{H}_{OH}$ asymétrique peut être telle que l'influence exercée par ce groupement sur l'ensemble du pouvoir rotatoire de la molécule peut être différente en quantité de celle qu'exerce le groupement analogue qui se trouve dans les camphols α.

L'isocamphol gauche se combine au chloral et au carbanile, pour donner naissance à des composés qui seront décrits dans un second Mémoire, et dans lesquels le bornéol garde son individualité.

L'acide acétique cristallisable le dédouble facilement, à 200, en camphène inactif et eau.

Isocamphol ou camphol β droit.

Connu qu'à l'état de mélange avec le camphol α gauche, ce composé possède des propriétés similaires avec celles de son isomère gauche. L'étude de l'inactif $\overset{-}{\alpha}\overset{+}{\beta}$ corrobore cette manière de voir.

Camphol racémique $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\alpha}$.

Mélange à parties égales de bornéol droit β et de bornéol gauche α.

La description de ce corps a été faite à propos de l'étude du camphol de succin.

Ce racémique ne diffère point des corps droit ou gauche. Il possède la même forme cristalline et fond à la même température.

Isocamphol racémique $\overset{+}{\beta}\overset{-}{\beta}$.

Mélange à parties égales de camphols β droit et gauche.

Ce camphol n'a pas encore été préparé. Mais il est facile de prévoir qu'à l'égard des dissolvants et des agents chimiques, il se comportera comme le racémique $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\alpha}$. Ainsi les oxydants le transformeront en camphre racémique.

Camphol inactif $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$.

Mélange de camphol α droit et d'isocamphol gauche.

M. de Montgolfier (¹) a obtenu cet inactif en chauffant pendant neuf à dix heures, à 200°, de l'isocamphol gauche mélangé de camphol droit α, avec son poids d'eau.

Il a opéré avec des mélanges dont le pouvoir rotatoire variait de $(\alpha)_D = -1°,36$ à $-21°,44$.

Pour montrer que dans l'hydrogénation du camphre, il y a tendance à la production d'un inactif, c'est-à-dire de parties égales de camphol α droit et d'isocamphol gauche, nous avons modifié la méthode de M. Baubigny. Au lieu d'employer la quantité théorique de sodium, nous n'en avons pris que le tiers, pour ne pas prolonger l'action ultérieure du métal sur les bornéols sodés qui prennent naissance dès le début de la réaction.

(¹) *Loc. cit.*, p. 26.

Cette préparation exige, en outre, l'emploi d'un camphre débarrassé, au préalable, du bornéol qu'il pourrait contenir, M. Berthelot ayant démontré que le camphre naturel en renferme toujours de petites quantités.

On prend donc 100gr de camphre, préalablement chauffé avec de l'acide azotique, lavé, séché et sublimé.

On le dissout dans 250gr de toluène bien sec et on chauffe cette solution avec 5gr de sodium.

Au moment où le métal réagit sur le camphre, on retire le ballon du feu et on laisse la réaction s'accomplir d'elle-même. Quand elle est achevée, on fait passer le courant d'acide carbonique jusqu'à saturation. Le magma qui s'est formé est ensuite agité avec son volume d'eau froide, et la solution aqueuse est séparée avec soin et aussi rapidement que possible du liquide surnageant. Après l'avoir filtrée, on l'abandonne à elle-même pendant huit jours. On recueille le bornéol, on le lave avec de l'eau, on le dessèche et on le sublime sur de la chaux.

L'acide camphocarbonique a été retiré des eaux mères.

Nous donnons ci-dessous les points de fusion et pouvoirs rotatoires du camphre employé, des bornéols et de l'acide camphocarbonique produits dans la réaction, et du camphre régénéré des bornéols :

	Points de fusion.	Pouvoirs rotatoires moléculaires.
	o	
Camphre droit employé.......	178,4	$(\alpha)_D = +41°,44$
Camphol obtenu..............	210,4	déviat. très faible.
Acide camphocarbonique......	128,7	$(\alpha)_D = +66°,7$
Camphre régénéré du camphol.	178,6	$(\alpha)_D = +41°,44$

L'inactivité du camphol n'était pas complète et elle était variable avec chaque préparation.

Si, dans la Note publiée aux *Comptes rendus*, nous avons considéré le bornéol comme inactif, cela tient à ce que nous avions opéré sur des solutions alcooliques relati-

vement étendues. En examinant des liqueurs plus concentrées, nous avons reconnu notre erreur (1).

Cette activité peut tenir à plusieurs causes. On peut l'attribuer à la présence de petites quantités de camphre que les liquides de lavage retiennent en dissolution et qui, au moment de la décomposition spontanée du bornéocarbonate de sodium, se trouvent entraînées par le bornéol qui se précipite.

Elle peut tenir à l'action de l'alcool sur l'isocamphol gauche qui fait partie constituante du mélange, action analogue à celle qu'exercent les autres dissolvants sur les camphols β, comme nous l'avons démontré plus haut.

Enfin, il n'est pas démontré que cet isocamphol possède le même pouvoir rotatoire moléculaire que son stéréoisomère gauche. Il se pourrait qu'il eût un pouvoir rotatoire plus faible, ce qui expliquerait la déviation à droite du mélange.

Cette déviation à droite est d'ailleurs plus accentuée si l'on emploie comme dissolvant la ligroïne $(\alpha)_D = +3°,82$, ou le toluène $(\alpha)_D = +7°,01$.

Nous avons obtenu un camphol $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$ complètement inactif en solution alcoolique en mélangeant du bornéol droit α et de l'isobornéol gauche dans des conditions convenables.

Ce produit, comme celui, presque inactif, obtenu par hydrogénation directe du camphre dans les conditions que nous venons d'exposer, ressemblent, par leurs propriétés extérieures, aux autres camphols. On ne peut séparer les stéréoisomères qui les constituent par des cristallisations ou des sublimations répétées. Chauffés à 200° avec de l'acide acétique cristallisable, ils fournissent du camphène inactif et un mélange d'acétates de bornéols.

---

(1) Une expérience faite avec un échantillon de camphol inactif obtenu par l'action de l'eau à 200° sur un mélange de gauche β et de droit α, échantillon qui avait été préparé par M. de Montgolfier même, et que nous devons à l'obligeance de M. Duvillier, accusait également une faible déviation à droite.



Ils s'unissent au chloral anhydre et au carbanile pour donner naissance à des combinaisons qui dévient nettement la lumière polarisée à gauche. Ici encore, nous remarquons que l'isocamphol gauche garde son individualité, puisque les produits en question possèdent le pouvoir rotatoire.

Camphol inactif $\overset{-}{\alpha}\overset{+}{\beta}$.

Mélange de camphol $\overset{-}{\alpha}$ gauche et d'isocamphol droit.

Ce composé a été obtenu dans des conditions absolument identiques à celles qui ont été décrites au sujet de la préparation du camphol inactif $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$. Le camphol employé provenait de l'oxydation du bornéol gauche de valériane.

Les constantes observées sont les suivantes :

	Points de fusion.	Pouvoirs rotatoires moléculaires.
Camphre gauche employé.....	178°,6	$(\alpha)_D = -42°,7$
Camphol obtenu.............	210,6	déviat. très faible.
Acide camphocarbonique......	128,7	$(\alpha)_D = -66°,8$
Camphre régénéré du camphol.	178,6	$(\alpha)_D = -42°,7$

Les mesures du pouvoir rotatoire ont été faites avec des solutions alcooliques.

Tout ce que nous venons d'exposer relativement au camphol inactif $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\beta}$ se reproduit avec l'inactif $\overset{-}{\alpha}\overset{+}{\beta}$. Seulement, en ce qui concerne les pouvoirs rotatoires, les déviations se répètent dans un sens inverse.

Les solutions presque inactives dans l'alcool deviennent très actives à gauche dans la ligroïne et dans le toluène.

Enfin, ce camphol se combine à l'isocyanate de phényle pour donner naissance à une bornylphényluréthane droite.

SUR UNE NOUVELLE DÉTERMINATION DU RAPPORT v ENTRE LES UNITÉS C. G. S. ÉLECTROMAGNÉTIQUES ET ÉLECTROSTATIQUES;

PAR M. H. ABRAHAM.

AVANT-PROPOS.

Le présent travail a pour objet une détermination du rapport v entre les unités C.G S. électromagnétiques et électrostatiques.

Je rappelle, dans l'INTRODUCTION, la définition de ces deux systèmes d'unités, en vue d'arriver à la signification précise de v.

La PREMIÈRE PARTIE contient l'exposé historique des travaux antérieurs. Tout en insistant davantage sur les expériences faites par la méthode que j'ai cru devoir adopter moi-même, j'ai toujours cherché à faire ressortir le degré de précision qu'avaient comporté ces mesures, tel qu'il est donné par l'étude des Mémoires originaux.

La SECONDE PARTIE renferme le détail de mes propres recherches.

INTRODUCTION.

§ 1. — *Les systèmes d'unités.*

Les lois de nombres de la Physique ne sont souvent que des lois de proportionnalité; nous en faisons des lois d'égalité par l'introduction de coefficients numériques, et la valeur de ces coefficients dépend des unités em-

ployées. On choisit ces unités de manière à simplifier autant que possible les formules : on cherche à rendre égaux à 1 les coefficients des formules les plus employées. Un système d'unités constitué de cette manière est dit *absolu* et les unités elles-mêmes sont des unités *absolues* ou *normales*.

Il est clair qu'il reste une large part à l'arbitraire dans la fixation des unités normales, puisqu'on est libre de simplifier une formule au lieu d'une autre. S'il s'agit des mesures de surfaces, par exemple, on pourra choisir une unité telle que la surface du cercle de rayon 1 soit mesurée par le nombre 1 ou par un autre nombre, 17, je suppose, ou encore, comme on le fait, par le nombre $\pi = 3,141592\ldots$, ce qui peut paraître compliqué, mais est assez simple pourtant, parce que l'on simplifie ainsi notablement les calculs relatifs au rectangle et au triangle.

Les unités normales sont donc, pour ainsi dire, arbitraires, et les systèmes absolus d'unités en nombre illimité.

Nous faisons toutes nos réserves pour ce qui est des *dimensions* des grandeurs; nous n'avons pas à nous en occuper ici, et nous dirons, dans un autre travail, qu'il n'y a lieu de considérer *qu'un seul* système de dimensions.

Outre l'énergie W, les principales grandeurs électriques et magnétiques sont :

Q la quantité d'électricité,
E la chute de potentiel et la force électromotrice,
C la capacité d'un condensateur,
I l'intensité d'un courant,
R la résistance d'un conducteur,
$\mathfrak{M}$ la quantité de matière magnétique fictive.

La majorité des physiciens considèrent comme capi-

tales les lois expérimentales, d'ailleurs indépendantes du milieu ambiant, qu'expriment les relations

(le signe :: se lira proportionnel à)

$$Q :: It;\quad W :: EQ;\quad Q :: CE;\quad E :: IR;\quad W :: \mathfrak{M}I.$$

En adoptant cette manière de voir, il faudra choisir des unités électriques qui rendent correctes, sans coefficients numériques, les équations fondamentales

$$Q = It;\quad W = EQ;\quad Q = CE;\quad E = IR.$$

Comme cinquième condition, on préfère prendre, avec Maxwell,

$$W = 4\pi\,\mathfrak{M}\,I$$

pour expression du travail dépensé pendant la rotation de la masse magnétique $\mathfrak{M}$ autour du courant I.

Nous le répétons, le peu d'expériences que l'on possède à ce sujet semblent indiquer que ces cinq équations restent vraies dans tous les milieux.

A ces égalités ils faut joindre celles des actions électriques, magnétiques et électrodynamiques

$$F = \frac{QQ'}{k\,r^2},\quad F = \frac{\mathfrak{M}\,\mathfrak{M}'}{\mu\,r^2},\quad F = \mu'\,\frac{II'\,ds\,ds'}{r^2}\left(\cos\varepsilon - \tfrac{3}{2}\cos\theta\cos\theta'\right),$$

k, μ, μ' étant des coefficients qui dépendent de la nature du milieu.

Ces trois coefficients ne sont pas indépendants et l'expérience [1] montre que

$$\mu' = 2\mu.$$

---

(1) Je ne crois pas qu'il y ait eu d'expériences instituées spécialement en vue de contrôler la relation $\mu' = 2\mu$; mais une vérification indirecte et précise en est fournie, pour l'air, par la concordance des expériences dites de détermination de l'ohm, qui ont nécessité soit

Nous avons dit qu'on pouvait, en général, choisir librement les unités absolues. Mais, avec la restriction imposée de n'introduire aucun coefficient numérique dans les équations que nous considérons en électricité comme fondamentales, il ne reste plus d'arbitraire, en dehors des unités de longueur, de masse et de temps, que l'une des unités des grandeurs Q, I, E, R, C, $\mathfrak{M}$.

Il y a deux systèmes C.G.S. d'unités absolues établis d'après ces principes : le système électrostatique et le système électromagnétique [1].

Dans le système électrostatique, on prend arbitrairement, comme unité de quantité d'électricité, celle qui repousse avec une force égale à l'unité une égale quantité d'électricité *placée dans l'air* à l'unité de distance de la première.

Dans le système électromagnétique, on prend arbitrairement, comme unité de masse magnétique, celle qui repousse avec une force égale à l'unité une masse magnétique égale *placée dans l'air* à l'unité de distance de la première.

Dans le premier système, la valeur du coefficient k, relatif au milieu *air*, est égale en 1. C'est, au contraire, le μ de l'air qui, dans le deuxième système d'unités se trouve avoir cette valeur 1.

---

des mesures magnétiques (μ), soit des mesures électrodynamiques (μ'). En admettant d'ailleurs que l'influence du milieu se fasse sentir par la seule présence des coefficients k, μ, μ', la relation $\mu' = 2\mu$ peut être considérée comme une traduction de la proposition bien vraisemblable que voici :

Si les actions d'un courant A *et d'un aimant* B *sur un petit aimant* C *sont équivalentes, il en sera de même des actions de* A *et* B *sur un élément de courant mis à la place* C.

[1] Qu'on nous permette de dire encore qu'il s'agit ici des unités et nullement des dimensions.

Nous représenterons par v le nombre d'unités électrostatiques contenues dans l'unité électromagnétique de quantité d'électricité. Les cinq équations fondamentales donneront alors l'ensemble des relations :

L'unité électromagnétique	de quantité d'électricité	$= v$	unités électrostatiques.
	de courant	$= v$	
	de force électromotrice	$= \frac{1}{v}$	
	de capacité	$= v^2$	
	de résistance	$= \frac{1}{v^2}$	
	de masse magnétique	$= \frac{1}{v}$	

§ 2. — *Le rapport v.*

Le rapport v des unités d'électricité est un nombre dont la valeur dépend du choix des unités fondamentales, et dépend aussi du milieu où sont supposées faites les expériences, l'air dans le cas actuel.

Il n'y a dans cela rien de mystérieux, car les deux grandeurs dont on prend le rapport dépendent du milieu. Ce rapport v est donc la mesure d'une certaine propriété spécifique de ce milieu, mesure qui dépend et de la nature du milieu, et des unités choisies.

Un exemple plus familier montrera peut-être mieux notre pensée. Imaginons deux cubes de cuivre, l'un ayant une masse égale à l'unité de masse, l'autre une arête égale à l'unité de longueur. Le rapport des poids de nos deux cubes est un nombre, mais sa valeur dépend des unités de masse et de longueur choisies; il mesure une propriété spécifique du cuivre, sa densité.

Cherchons donc la signification de v.

Nous emploierons provisoirement un système auxiliaire

d'unités C.G.S. qui satisfera à nos cinq conditions fondamentales, mais ne sera ni le système électrostatique, ni le système électromagnétique.

Représentons par m la mesure, dans ce système d'unités, de la charge électrique qui réalise l'unité électromagnétique. Les formules fondamentales nous montreront de suite que l'unité électromagnétique de masse magnétique a pour mesure $\frac{1}{m}$. La définition de l'unité électromagnétique de masse magnétique nous donne

$$1 = \frac{\frac{1}{m} \cdot \frac{1}{m}}{\mu},$$

d'où

$$m = \sqrt{\frac{1}{\mu}}.$$

Soit maintenant s la mesure actuelle de l'unité électrostatique de quantité. La loi de Coulomb s'écrit ici

$$1 = \frac{s \cdot s}{k},$$

d'où

$$s = \sqrt{k},$$

et, par suite,

$$v = \frac{m}{s} = \frac{1}{\sqrt{\mu k}}.$$

D'après la manière dont on l'établit, la relation $v = \frac{1}{\sqrt{\mu k}}$ serait encore exacte si l'on abandonnait les systèmes C.G.S. pour prendre d'autres unités de longueur, de masse et de temps.

La détermination numérique de v présente un intérêt

tout particulier. Maxwell a, en effet, montré [1] que, moyennant quelques hypothèses, le nombre $\frac{1}{\sqrt{\mu k}}$ doit mesurer la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans le milieu envisagé. Ce sera aussi la vitesse de propagation des ondes lumineuses si l'on admet l'hypothèse fondamentale de la théorie électromagnétique de la lumière.

Pour ne pas compliquer la question de la difficulté résultant de la dispersion, on est conduit à admettre que v représente la vitesse de propagation d'une perturbation à longueur d'onde infinie.

On est alors loin des ondes lumineuses, et ce n'est plus que par une extrapolation singulièrement hardie qu'il est permis de passer des longueurs d'onde de l'ordre du micron à une longueur d'onde infinie.

Les ondulations hertziennes, avec leurs périodes sensibles, sont plus voisines du cas limite; malheureusement il faut encore être très réservé sur l'interprétation des mesures faites, car la théorie est passablement indécise.

Des expériences récentes [2] semblent indiquer qu'il y a effectivement pour ces ondes une vitesse de propagation indépendante de la période, vitesse comprise entre

$$288,3 \quad \text{et} \quad 304,1.10^8 \frac{\text{centim.}}{\text{seconde}}.$$

Les mesures directes de la vitesse de la lumière ont donné

$$300.10^8 \frac{\text{centim.}}{\text{seconde}},$$

---

(1) *On a method of making a direct comparison of electrostatic with electromagnetic force, with a Note on the electromagnetic theory of light*, by J. Clerk Maxwell (*Phil. Trans.*, p. 643-657; 1868).

(2) R. Blondlot, *Journal de Physique*, 2e sér., t. X, p. 549-561; 1891.

avec une précision qui paraît être de l'ordre du millième.

Nous verrons que cette précision peut, dès maintenant, être au moins atteinte dans la détermination de v.

PREMIÈRE PARTIE.

HISTORIQUE.

CHAPITRE I.

PREMIÈRES TENTATIVES. — LES MÉTHODES. — TABLEAU GÉNÉRAL DES EXPÉRIENCES.

Nous ne mentionnerons que pour mémoire celles des tentatives de comparaison numérique des effets du courant de décharge d'un condensateur et du courant galvanique pour lesquelles font défaut une partie des données nécessaires au calcul du rapport v. Ce qui manque surtout, c'est la connaissance des propriétés du verre des bouteilles de Leyde employées dans ces recherches.

Les premiers essais paraissent dus à Faraday, qui déchargeait une batterie dans un galvanomètre gradué par l'électrolyse ([1]). Des expériences analogues furent faites par Peltier ([2]), par Becquerel ([3]) dans son travail sur la polarisation des électrodes, puis par Buff ([4]).

([1]) Faraday, *Exp. Res.*, 3e sér., § 364; 1833; 7e sér., § 861; 1834. *Voy* aussi *Phil. Trans.*, p. 33; 1883; et p. 77; 1834.

([2]) Peltier, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e sér., t. LXVII, p. 422-444; 1833.

( ) Becquerel, *Comptes rendus*, t. XXII, p. 383-404; 1846.

([4]) Buff., *Annales de Chim. et de Phys.*, t. LXXXVI, p. 28; 1853.

Ce furent seulement les expériences de Weber et Kohlrausch (¹) qui marquèrent la première étape dans la voie d'une détermination précise de v. Nous reviendrons plus loin sur ces mesures.

En raison de l'importance des applications industrielles de l'électricité, l'Association britannique nommait, en 1861, une Commission (²) chargée de fixer une unité de résistance. Cette Commission, plus nombreuse en 1862, élargissant elle-même le programme de ses recherches, résolut de les étendre à toutes les unités électriques, et un Rapport d'ensemble fut rédigé en 1863. A la suite de ce Rapport (Appendice C) est le célèbre Mémoire de Maxwell et Jenkin (³) sur la théorie générale des mesures électriques. Là se trouvent indiqués pour la première fois les différents procédés qui peuvent conduire à la détermination de v.

Maxwell et Jenkin s'expriment ainsi :

« Pour obtenir la valeur de v, il est nécessaire et suffisant d'effectuer une mesure électrostatique et une mesure électromagnétique d'une des grandeurs : quantité d'électricité, courant, résistance, force électromotrice, capacité. Il y a donc cinq méthodes conduisant à la détermination de v.

» 1° Par des mesures de charges..... La seule difficulté consiste à déterminer le potentiel P, ce qui entraîne la

---

(¹) R. Kohlrausch und W. Weber, *Electrodyn. Maasbest. Abhand. d. Kön. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig, Math. phys. Classe*, dritter Band; 1857.

(²) ..... That prof. Williamson, prof. Wheatstone, prof. W. Thomson, prof. Miller (of Cambridge), Dr Matthiessen and M. F. Jenkin be a Committee to report upon Standard of electrical resistance; and that the sum of £ 50, be placed at their disposal for the purpose.....

(³) Maxwell et Jenkin, *Elementary relations between electrical measurements* (*Reports of the B. A.*, p. 130-162; 1863).

mesure absolue de la force qui s'exerce entre deux corps électrisés.

» 2° Par des mesures de forces électromotrices..... La mesure électromagnétique de la force électromotrice se déduira de l'intensité du courant produit dans une résistance connue en valeur absolue.....

» 3° Par des mesures de résistances..... Le rapport donnera v^2.... La mesure d'une résistance en unités électrostatiques n'est pas encore susceptible d'une grande exactitude.

» 4° Par des mesures d'intensités de courants..... Le courant sera produit par les décharges d'un condensateur..... Il faudra mesurer le potentiel auquel on charge ce condensateur.

» 5° Par des mesures de capacité..... Le rapport donnera v^2. *Cette méthode fournira probablement des résultats très précis.* »

Soulignons cette dernière appréciation et faisons observer que l'on pourra prendre comme capacité à mesurer le *coefficient de débit* d'une machine électrostatique à influence (¹).

Aux méthodes précédentes, il convient d'en ajouter deux autres, qui ne sont actuellement pas susceptibles d'une grande précision.

« 6° Par des mesures de la période t d'une décharge os-

(¹) J'ai moi-même entrepris quelques recherches par ce procédé, en employant une machine électrostatique à influence de forme géométrique et bien connue (*Journal de Physique*, 1892). J'ai pu constater que le débit est exactement proportionnel à la vitesse et au potentiel de charge; mais la détermination *a priori* du coefficient de débit n'a pu être faite au delà du centième, parce que l'on ne peut pas apprécier exactement la perturbation apportée par le plateau de verre, qui servait de support aux *porteurs*, et que cette action est de l'ordre du centième.

cillante. La quantité vt peut, en effet, être calculée d'après les dimensions de l'appareil.

» 7° Par la mesure du champ magnétique produit par le déplacement d'un corps électrisé; ce sera, si l'on veut, une variante de la quatrième méthode (intensités). »

Il n'est pas absolument nécessaire de faire des mesures absolues dans les deux systèmes d'unités, et il est possible d'arriver à la valeur de v en compensant une attraction électrostatique par une répulsion électromagnétique; c'est le principe même des expériences de Maxwell.

De tous ces procédés de mesures, ceux que désignent les chiffres 1, 4, 6, 7 sont complets par eux-mêmes. Les procédés 2, 3 et 5, au contraire, exigent la connaissance d'une résistance en valeur absolue; les résultats numériques dépendent alors de la valeur absolue de l'ohm légal.

Nous admettrons, pour l'unité de l'Association britannique, la valeur

$$\text{BAU} = 0^{\text{ohm}},98664;$$

pour l'ohm légal

$$\text{ohm légal} = \frac{106}{106,25}\ \text{ohm},$$

et nous ne donnerons que des résultats corrigés.

Voici, maintenant, la liste générale des mesures faites par ces diverses méthodes :

I. *Mesures de charges.*

Weber et Kohlrausch..............	1856
Rowland..........................	1879

II. *Mesures de forces électromotrices.* — Expériences assez nombreuses; un certain nombre ont été effectuées sous la direction de Sir W. Thomson, qui avait lui-même entrepris des mesures de ce genre dès 1860 :

W. Thomson et King.............. 1869
Mac Kichan....................... 1873
Shida............................ 1880
W. Thomson, Ayrton et Perry...... 1888

Joignons à ces noms ceux de

Exner............................ 1882
Pellat........................... 1891

et, à part,

Maxwell.......................... 1868

III et IV. Comme expériences faites par la décharge partielle d'un condensateur, *mesures de résistances,* nous avons celles de

Klémencic........................ 1886

que nous étudierons avec les autres mesures de l'auteur. Joignons-y le travail de

A.-G. Webster.................... 1891

pour lequel je n'ai connaissance que d'une Note de quelques lignes donnée aux *Reports of brit. Ass.* (¹), qui n'indique guère que le résultat

$$v = 298,7.10^8.$$

La méthode des *mesures d'intensités* n'a fourni que les expériences incomplètes de

Branly........................... 1872

V. *Mesures de capacités.* — C'est la méthode la plus sûre; c'est aussi celle qui a été le plus employée. Nous distinguerons trois variantes, caractérisées par le procédé de mesure électromagnétique des capacités. Ce sont :

(¹) A.-G. Webster, *Rep. brit. Ass.*, p. 580-581; 1891. *Some Experiments on a new method for the determination of v.*

V*a*. Un *procédé alterné*. Mesure du courant de décharge avec un *galvanomètre balistique* que l'on étalonne, après les décharges, par une dérivation prise sur la pile de charge. Telles sont les expériences de

Ayrton et Perry	1879
Stoletow	1880
Klémencic	1881
Klémencic	1884

V*b*. Compensation des effets du courant de décharge et du courant continu dans un *pont de Wheatstone* :

J.-J. Thomson	1883
Himstedt	1887
Rosa	1889
J.-J. Thomson	1890

V*c*. Compensation des effets du courant de décharge et du courant continu *dans un galvanomètre différentiel*. Ce procédé a été employé par

Klémencic	1884
Klémencic	1886
Himstedt	1886
Himstedt	1888

VI. Nous n'analyserons pas les expériences intéressantes, mais peu précises, de

Colley	1886

qui détermine la période d'oscillation de la décharge, en admettant que l'aiguille de son galvanomètre suit exactement les variations d'intensité du courant ([1]). Le nombre donné par l'auteur,

$$301,5.10^8,$$

([1]) Colley, *Wiedemann's Annalen*, XXVIII, p. 1; 1886.

est voisin de la valeur exacte; son hypothèse peut donc être admissible; mais on ne peut avoir une bien grande confiance dans le résultat des mesures.

Nous devons signaler ici des expériences, que nous croyons encore inédites, de

Lodge et Glazebrook........... 1889 (1)

VII. Les remarquables expériences de

Rowland...................... 1878 (2)
Rowland et Hutchinson........ 1889 (3)

sur les *Actions magnétiques produites par la convection électrique* n'ont pas non plus à attirer notre attention, puisque les valeurs de v ont varié de

$$226.10^8 \text{ à } 378.10^8.$$

Les Chapitres qui vont suivre sont consacrés à l'étude de toutes ces expériences. On les a groupées par méthodes, en respectant à peu près l'ordre historique.

CHAPITRE II.

MESURES DE CHARGES.

WEBER ET KOHLRAUSCH. – ROWLAND.

§ 1. — *Les expériences de Weber et Kohlrausch* (4).

Ces mesures peu précises ont surtout un intérêt historique.

---

(1) O.-J. Lodge et R.-I. Glazebrook, *On the determination of v by means of electric oscillations* (*Rep. of B. A.*, p. 497; 1889).

(2) Rowland, *American Journal of Science and Arts*, p. 30; 1878.

(3) Rowland et C.-T. Hutchinson, *Phil. Mag.*, XXVII, p. 445; 1889.

(4) R. Kohlrausch und W. Weber, *Electrodynamische Maasbestimmungen, insb. zurückführung der Stromint. Mess. auf mech. Maas.* (*Abhand. der math. phys. Classe der König. Sächsischen*

Le problème expérimental à résoudre était double; il fallait :

1° Mesurer en unités électrostatiques absolues la charge d'un condensateur;

2° Mesurer en unités électromagnétiques absolues le courant de décharge.

L'électricité était accumulée dans une bonne bouteille de Leyde. On en prenait une fraction en touchant l'armature intérieure avec une sphère conductrice isolée ayant environ 32^{cm} de diamètre. Cette sphère, à son tour, était mise en contact avec une autre plus petite (diamètre, $2^{cm},3$), dont on mesurait enfin la charge en unités électrostatiques absolues dans une grande balance de Coulomb. Le rapport des charges portées par les deux sphères au contact se déduisait des calculs de Poisson et de Plana. Un électromètre des sinus mesurait le potentiel et, par suite, la charge de la bouteille avant et après le contact de la grosse sphère.

La valeur électromagnétique de la décharge était obtenue au moyen d'un galvanomètre balistique de construction connue et la mesure était naturellement complétée par une détermination de l'intensité du champ terrestre.

Une cause d'erreurs assez grave, entrevue par les auteurs, fut surtout mise en lumière plus tard par Maxwell. Elle provient des résidus de la bouteille de Leyde. La décharge que mesure le balistique est toujours incomplète et la bouteille retient une fraction, d'ailleurs variable, de la charge, fraction qui atteint parfois 8 et 10 pour 100.

Ges. der Wiss., Bd. III. Leipzig, p. 221-292; 1857). *Voir* encore le Mémoire de Kohlrausch rendant compte de ces mesures (*Pogg. Ann.*, t. XCIX, p. 10-25; 1856)], et aussi KOHLRAUSCH, *Pogg. Ann.*, t. CLVII; 1856; VOIGT, *Wied. Ann.*, t. II; 1877 (où se trouve relevée une très petite erreur de formule).

Cette incertitude n'est rien, toutefois, à côté de celle qui règne sur la valeur du coefficient de partage des charges entre la bouteille de Leyde et la grosse sphère. L'électromètre des sinus donne le rapport n des charges de la batterie avant et après le contact; $(n - 1)$ est le coefficient en question. Le rapport n a été déterminé cinquante-cinq fois et les valeurs trouvées ont oscillé entre 1,0167 et 1,0490. A première vue, la concordance semble satisfaisante, mais cet accord n'est qu'apparent et, en fait, la discordance est complète. Il ne faut pas oublier, en effet, que c'est $(n - 1)$ qui intervient, $(n - 1)$ qui a varié de 0,0167 à 0,0490, soit *presque du simple au triple*. Et toute l'indécision se reporte sur la valeur de v.

Il faudrait ajouter à cela de petites erreurs dues à des défauts d'isolements, à des déperditions dans la balance de Coulomb. à l'amortissement du galvanomètre, ... Ces erreurs expérimentales proprement dites n'ont certes pas dû être bien considérables, car les cinq valeurs trouvées dont la moyenne est

$$310,74.10^8$$

ne s'écartent pas l'une de l'autre de plus de 7,5 pour 100.

De tout cela résulte qu'il est permis de considérer comme assez optimiste cette conclusion des auteurs que la valeur de v serait connue par leurs mesures à 1 ou 2 pour 100 près.

§ 2. — *Les expériences de Rowland* [1].

Rowland substitue à la bouteille de Leyde, de Weber et Kohlrausch, un condensateur à lame d'air constitué par

---

(1) Ces expériences datent de 1879. Vu leur peu de précision, l'auteur ne les publia, en 1889, qu'en raison d'un travail ultérieur de Rosa sur lequel nous reviendrons. Elles ont paru au *Phil. Mag.*, 5e sér., t. XXVIII, p. 304-315; 1889-2.— Henry-A. Rowland, with the assistance of E.-H. Hall and L.-B. Flechter, *On the ratio of the electrostatic to the electromagnetic unit of Electricity.*

deux sphères concentriques. La valeur électrostatique de la capacité est calculée au moyen du rayon des sphères que l'on détermine par des jaugeages à l'eau; la quantité d'électricité mise en jeu est déduite de la mesure du potentiel de charge faite avec un électromètre Thomson absolu.

Quant au galvanomètre balistique, sa constante est obtenue par comparaison avec un électrodynamomètre de construction connue.

Les diverses parties du dispositif ont été étudiées séparément; chacune paraissait donner une précision de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{3}{1000}$, sauf naturellement pour la mesure du champ terrestre qui est moins sûre. Il semblait donc que le résultat eût pu être assez exact; les vingt-neuf nombres obtenus ont pourtant varié de

$$295,02.10^8 \quad \text{à} \quad 301,82.10^8,$$

et l'auteur ne sait à quoi attribuer ces écarts considérables.

On en trouverait sans doute la raison dans le nombre excessif des déterminations nécessaires.

Il faut, en effet, — outre la valeur du champ terrestre, — connaître tout d'abord : la capacité du condensateur, — la constante de l'électromètre, — celles de l'électrodynamomètre et le moment d'inertie de sa bobine mobile, — les dimensions du circuit qui sert à réduire le champ terrestre autour du balistique, — les distances des échelles graduées aux miroirs; toutes quantités qui, il est vrai, varient peu et n'introduiront que des erreurs systématiques. Mais ce n'est pas tout et, à chaque expérience, il faut mesurer : l'attraction des disques de l'électromètre, — les durées et les décréments logarithmiques des oscillations de la bobine mobile dans l'électrodynamomètre et de l'aiguille aimantée dans le balistique, — plus l'arc de première impulsion de cette aiguille quand passe la décharge. Il y a enfin à effectuer sur cette impulsion une correction très incertaine

dépendant de la position qu'occupait l'aiguille à l'instant où l'on envoyait les quatre ou cinq décharges consécutives du condensateur.

Ces critiques ne s'adressent pas tant, comme on voit, aux expériences mêmes de Rowland qu'au principe de la méthode des mesures de charges qu'il a employée. La précision obtenue ne paraît pas avoir dépassé le cinquantième, étant donné encore que l'auteur ne tenait pas compte de la capacité des fils de communication.

CHAPITRE III.

MESURES DE FORCES ÉLECTROMOTRICES.

W. THOMSON; W. THOMSON ET KING; M° KICHAN; SHIDA; W. THOMSON; AYRTON ET PERRY; EXNER; PELLAT; MAXWELL.

MESURES D'INTENSITÉS.

BRANLY.

§ I. — *Théorie de la méthode.*

Nous adoptons pour nos calculs le système électromagnétique d'unités C.G.S.

Les expériences que nous allons décrire supposent toutes qu'une résistance est connue en valeur absolue.

On évalue en effet, avec l'électromètre absolu, la différence de potentiel E existant entre deux points séparés par une résistance R dans un circuit que parcourt un courant dont l'intensité, I, est mesurée à part.

Ce que donne la lecture de l'électromètre absolu, c'est toujours la valeur électrostatique e de la force électromotrice, en sorte que l'on a

$$v = \frac{E}{e}.$$

Comme, d'ailleurs,

$$E = IR,$$

il vient

$$v = \frac{I.R}{e}.$$

La résistance R doit être comparée à un étalon.

§ 2. — *Les expériences de W. Thomson et King* ([1]), *de Mc Kichan* ([2]), *de Shida* ([3]).

Toutes ces mesures ont été faites dans les laboratoires ou sous la direction de Sir W. Thomson, par des procédés et avec des appareils semblables. Nous nous occuperons surtout de celles de Mc Kichan, qui semblent les plus exactes.

La force électromotrice d'une batterie de piles est mesurée en unités électrostatiques par un électromètre absolu de Thomson; un électrodynamomètre donne l'intensité du courant, les résistances sont comparées à l'unité dite BAU.

La comparaison des résistances comportait une précision du millième, mais guère plus en raison des variations rapides de la température, dues en partie au passage du courant.

L'exactitude de la mesure d'intensité est limitée par la précision avec laquelle on pouvait connaître le couple de torsion du fil qui suspend la bobine mobile. Or une telle détermination est toujours difficile : après avoir déterminé le moment d'inertie de la bobine mobile, il faut étudier ses oscillations. Ces oscillations ont, comme les déviations

---

([1]) *Description of the Sir W. Thomson's experiments for the determination of v the number of electrost. units in the electromagn. unit;* by W.-F. King (*Rep. Brit. Ass.*, p. 434; 1869).

([2]) DUGALD Mc KICHAN, *Determination of the number of electrost. units in the electromagn. unit* (*Phil. Trans.*, 1873, p. 409); *voyez* aussi *Phil. Mag.*, série IV, t. XLVII, p. 218; 1874.

([3]) R. SHIDA, *On the number of electrost. units in the electromagn. unit* (*Phil. Mag.;* série V, t. X, p. 431; 1880-2).

elles-mêmes, une amplitude notable et le couple de torsion ne saurait être simplement proportionnel à la déviation angulaire. Aussi l'auteur faisait-il osciller la bobine pendant le passage du courant, alors qu'elle était déviée. Une nouvelle difficulté en résulte, car l'oscillation de la bobine n'est plus produite par la torsion seule, mais aussi par le couple électrodynamique lui-même, et c'est un certain couple résultant que l'on mesure. En outre, l'amortissement se complique; les courants d'induction acquièrent une influence; et puisque l'auteur a constaté des différences de $\frac{1}{2}$ pour 100 entre les valeurs du couple avant et pendant la déviation, on peut bien considérer ce demi-centième comme une limite supérieure de la précision des mesures à l'électrodynamomètre.

L'électromètre absolu qui a servi n'était pas très sensible, puisque, même avec les 180 éléments employés, les mesures n'ont jamais porté sur plus de 60 divisions de la vis micrométrique. Les lectures isolées n'ayant pas été sûres à plus de 3 ou 4 dixièmes de division, c'est en effet là un écart fréquent entre deux déterminations immédiatement consécutives : c'est encore $\frac{1}{200}$ de douteux. A côté de cela, le réglage du plateau mobile, le fonctionnement de la jauge étaient-ils parfaits? Il est assez difficile de se prononcer sur ces points comme sur celui de savoir si la correction due à l'influence des bords des plateaux était suffisante, mais l'erreur *possible* pouvait bien être de l'ordre de grandeur des erreurs accidentelles que l'auteur lui-même a cru pouvoir accepter, c'est-à-dire de l'ordre du centième.

Si l'on ajoute qu'une baisse progressive de la force électromotrice de la pile forçait à multiplier les mesures en les croisant, que l'isolement n'était pas parfait, puisqu'il fallait faire agir le replenisher, que l'action de la terre n'était pas absolument compensée dans l'électrodynamomètre, ce qui entraînait un redoublement de mesures;

on s'expliquera alors pourquoi les nombres d'une même série de mesures varient de 1 et même 2 pour 100 et pourquoi l'ensemble des déterminations atteint les limites extrêmes

$$286,3.10^8; \quad 299,9.10^8.$$

Moyenne : 289.10^8 [1].

Les résultats numériques obtenus en 1869 par Sir W. Thomson et King par la même méthode, mais avec des appareils moins bons, sont compris (correction de BAU faite) entre

$$271,4.10^8 \quad \text{et} \quad 288.10^8.$$

Ces expériences avaient été précédées de mesures incomplètes de Sir W. Thomson qui avait simplement déterminé la force électromotrice du daniell en unités électrostatiques [2].

La même méthode a été employée par Shida, en 1880, mais avec quelques modifications. L'intensité du courant est, cette fois, déduite de l'observation d'une boussole des tangentes accompagnée de la mesure du champ terrestre.

La force électromotrice de la pile était, il est vrai, mesurée à l'électromètre en circuit ouvert, mais la force électromotrice aux bornes, en circuit fermé, était comparée à celle-là, au moyen d'un électromètre à quadrants. Ces expériences ne paraissent guère supérieures à celles de Mc Kichan. Il est difficile, toutefois, de les bien apprécier, car Shida n'a jamais publié à leur sujet qu'une simple Note où se trouvent d'ailleurs plusieurs erreurs de nombres [3].

---

[1] Nombres réduits à BAU = 0,98664.

[2] Sir W. THOMSON, *Measurement of the electrostatic force produced by a Daniell's battery* (*Proceedings R. S.*, febr. 23 and apr. 12; 1860; *Phil. Mag.*, 1860, 2; *Reprint of Papers*, XVIII, § 305, 319).

[3] Ces erreurs ont donné lieu à une polémique assez longue entre R. Shida et le Dr C.-R.-A. Wright, qui fit à l'auteur diverses critiques

Une première détermination a donné la valeur (corrigée)

$$v = 290,4 \cdot 10^8.$$

Puis cinq autres, où l'auteur tint compte de la torsion du fil dans la boussole des tangentes, conduisirent à des nombres différant entre eux d'un peu moins de 1 pour 100; leur moyenne corrigée est

$$295,5 \cdot 10^6.$$

§ 3. — *Les expériences de Exner* (¹).

La précision de ces mesures étant voisine de $\frac{1}{20}$, nous passerons assez vite.

Soit que l'électromètre ne fût pas assez sensible, soit que les piles fussent mal isolées ou trop variables, toujours est-il que la force électromotrice d'un daniell, déduite des mesures électrométriques, sembla varier de 8 pour 100 (moyenne : 0,00325).

La même force électromotrice était évaluée en unités électromagnétiques, en pesant le cuivre qui se dépose dans l'élément lui-même quand on le ferme pendant un certain temps sur une résistance connue. Les trois déterminations faites, qui s'écartent entre elles de 3 pour 100, ont pour moyenne

$$0,933 \cdot 10^8.$$

De là

$$v = 287 \cdot 10^8 \text{ (}^2\text{)}.$$

---

mal fondées. Voir *Phil. Mag.*, V, 11, 1881, 1, p. 368, p. 475; V, 12, 1881, 2, p. 76, p. 154, p. 224.

(¹) FRANZ EXNER, *Bestimmung des Verhältnisses zwischen electrostatischen und electromagnetischen Einheit* (*Sitz. Ber. Wien*, Bd 86; 1882, et *Exner's Rep. der Phys.*, t. XIX, p. 99).

(²) Les nombres donnés par Exner, $f.e.m = 0,978 \cdot 10^8$ et $v = 301 \cdot 10^8$ correspondent aux données numériques suivantes : 0,00324 pour l'équivalent électrochimique de cuivre et 0,009717 pour l'unité Siemens. Nous leur avons substitué celles-ci, plus correctes : 0,00329 et $\frac{1}{106,25}$.

§ 4. — *Les expériences de Pellat* (1).

Le Mémoire publié par M. Pellat ne renferme pas le détail complet de ses recherches. Il semble, cependant, que l'auteur ait obtenu de l'électromètre absolu actuel le maximum de précision qu'il puisse comporter. Le réglage des plateaux a été fait avec soin ; on a étalonné la vis et les ressorts ; on a supprimé le replenisher et éliminé en grande partie l'influence des déperditions dans l'électromètre par un croisement convenable des mesures, artifice qu'avait déjà utilisé Shida ; on a constamment réglé le dispositif des circuits, de manière à avoir un courant très constant dont l'intensité était mesurée à l'électrodynamomètre absolu de M. Pellat ; on a pris enfin des précautions particulières pour assurer l'isolement du circuit.

Malgré tout cela, la constante de l'électromètre n'est connue, d'après l'auteur, qu'à $\frac{1}{500}$, et ce $\frac{1}{500}$ limite aussi l'exactitude de ses indications : toute l'incertitude qui en résulte se reporte sur la valeur de v. La moyenne des cinquante-trois déterminations, réduite à la valeur que nous adoptons pour l'ohm légal $\left(\frac{106}{106,25} \text{ ohm vrai}\right)$, devient

$$v = 300,78.10^8.$$

§ 5. — *Les expériences de Maxwell* (2).

Au lieu de mesurer séparément une force électrostatique et une force électromagnétique, Maxwell les équilibre l'une par l'autre.

---

(1) H. Pellat, *Détermination du rapport entre l'unité électromagnétique et l'unité électrostatique d'électricité* (*Journ. de Phys.* [2], X, pp. 389-377; 1891).

Voyez aussi H. Pellat, *Électrodynamomètre absolu* (*Journ. de Phys.*, [2], VI, p. 175; 1887).

(2) *On a method of making a direct comparison of electrostatic*

Imaginez que l'on place verticalement les plateaux d'un électromètre absolu à anneau de garde et que, derrière chacun d'eux, on fixe une bobine plate ; imaginez encore que le système formé du disque mobile de l'électromètre et de la bobine correspondante soit porté par le fléau horizontal d'une balance de torsion très sensible, l'autre extrémité du fléau étant munie d'une bobine compensatrice qui élimine l'action du champ terrestre. Vous aurez l'appareil même de Maxwell.

Toute cette disposition est assurément très remarquable pour son ingéniosité, mais n'est pas absolument appropriée à des mesures de précision. Toutes les difficultés que présente l'emploi des électromètres absolus et des électrodynamomètres absolus sont ici accumulées, et dans des conditions peu favorables, vu le manque de stabilité de l'appareil de suspension.

Mais, comme le dit Maxwell : « La difficulté principale vient du défaut de constance des piles, ... les courants ... varient très vite dès les premiers contacts. »

Une autre source d'erreurs se trouve dans l'isolement insuffisant de la pile (2600 éléments au sublimé). La valeur considérable des potentiels en jeu rendait d'ailleurs cet isolement particulièrement difficile. Les déperditions d'électricité étaient telles que l'opérateur lui-même arrivait à être fortement électrisé. Dans une série d'expériences où l'on réglait l'appareil pendant l'exécution des mesures, celles-ci se trouvèrent faussées par l'excès d'attraction dû à la main de l'observateur, et la valeur de v diminua de $\frac{1}{20}$.

L'erreur systématique que peut dès lors entraîner la présence inévitable de l'opérateur et de différents sup-

---

with electromagnetic force; with a Note on the electromagnetic Theory of light, by J. CLERK MAXWELL (*Phil. Trans.*, juin 1868, pp. 643-657; des extraits ont paru dans *Rep. of B. A.*, 1869, p. 436, et *Phil. Mag.*, [4], XXXVI, p. 316; 1868.)

ports est précisément de même ordre de grandeur et du même sens que l'écart qui existe entre les déterminations récentes et le nombre (corrigé) que donne Maxwell

$$v = 284.10^8,$$

moyenne de 12 déterminations concordant entre elles à environ 3 pour 100.

Une remarque encore :

La théorie suppose les expériences faites *dans l'air*. Or la répulsion électrodynamique mesurée s'exerçait, non à travers l'air, mais à travers l'ensemble des deux plateaux métalliques de l'électromètre auquel il faut encore ajouter les lames de glace et les couches de *mélange de Hooper* qui servaient tant à fixer qu'à isoler les bobines. Il suffisait que toute cette matière eût quelque propriété magnétique pour que les valeurs de v fussent altérées.

§ 6. — MESURES D'INTENSITÉS. *Les expériences de Branly* (1).

L'auteur envoie, dans un galvanomètre à grande résistance, les décharges périodiques d'une sphère métallique chargée par une pile à un potentiel assez élevé que mesure une balance de Coulomb. La déviation obtenue est alors comparée à celle que donne le courant d'un élément Daniell fermé sur une résistance de 100^{km} (le mètre étant l'unité mercurielle de Pouillet) ; M. Branly trouve qu'il eût fallu $2,55.10^{12}$ unités électrostatiques d'électricité (millimètre-milligramme-seconde) pour produire ce dernier courant.

Mais ces mesures sont incomplètes. Les résistances n'avaient pas été étalonnées et l'on ignore ce que valait,

(1) R. BRANLY, *Évaluation en unités mécaniques de la quantité d'électricité que produit un élément de pile* (*Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 1420-1422 ; 1872).

en volts, le daniell employé. Aussi les résultats sont-ils seulement donnés comme provisoires; les nombres définitifs n'ont, je crois, jamais été publiés.

CHAPITRE IV.

MESURES DE CAPACITÉS.

AYRTON ET PERRY, STOLETOW, J.-J. THOMSON, ROSA, KLEMENCIC, HIMSTEDT.

§ 1. — *Théorie de la méthode. Un nouveau procédé de détermination de l'ohm.*

On se sert d'un condensateur de forme connue. Sa capacité pourrait être calculée en unités électrostatiques, ce serait c; en unités électromagnétiques, les seules dont nous ferons usage, ce sera

$$C = \frac{c}{v^2}.$$

On charge ce condensateur au moyen d'une pile de force électromotrice E. Il s'y trouve alors une quantité d'électricité

$$Q = CE = \frac{c}{v^2}E.$$

Variante a. — La décharge s'effectue dans un *galvanomètre balistique;* on mesure l'impulsion α et l'on a, abstraction faite de toute correction, l'égalité

$$(1) \qquad Q = \frac{c}{v^2}E = \frac{H}{G}\frac{T}{\Pi}\alpha,$$

où G est la constante du galvanomètre, et T la durée d'oscillation de l'aiguille aimantée.

On ferme ensuite la même pile sur un circuit comprenant une résistance R et le galvanomètre dont l'aiguille

subit une déviation β; on peut écrire, toujours sans corrections,

$$(2) \qquad \beta = \frac{G}{H} I = \frac{G}{H} \frac{E}{R}.$$

De ces équations on tire

$$Q = \frac{c}{v^2} E = \frac{E}{R} \frac{T}{\Pi} \frac{\alpha}{\beta}$$

et, par suite,

$$v = \sqrt{\Pi . \frac{1}{T} \frac{\beta}{\alpha} cR}.$$

Au lieu de n'obtenir dans le balistique qu'une seule impulsion α, il sera préférable de faire fonctionner périodiquement le condensateur de manière à avoir, par exemple, n décharges par seconde. La déviation permanente obtenue, α', correspondra à une intensité moyenne du courant discontinu égale à

$$nQ = n \frac{c}{v^2} E,$$

et l'équation (1) devra être remplacée par celle-ci

$$\alpha' = \frac{G}{H} n \frac{c}{v^2} E.$$

L'équation (2) subsistant, il nous viendra

$$v = \sqrt{n \frac{\beta}{\alpha'} cR}.$$

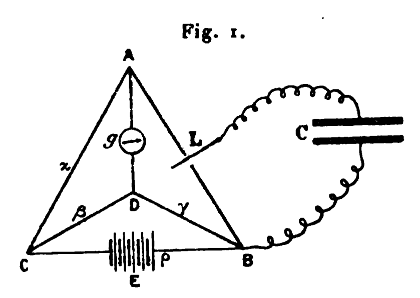
Ces calculs conviennent à la *variante a* de la méthode (*voir* Chapitre I), celle où l'on étalonne le galvanomètre balistique après la mesure des décharges (procédé alterné).

Avec les deux autres variantes, le galvanomètre est actionné simultanément par le courant discontinu et par

le courant continu. L'aiguille aimantée est constamment ramenée au zéro, soit que l'on annule le courant en employant la disposition du pont de Wheatstone, soit, au contraire, que l'on monte le galvanomètre en différentiel.

Pour le procédé du pont de Wheatstone, le dispositif est celui qu'indique la *fig.* 1.

Fig. 1.



L, commutateur; C, condensateur; α, β, γ, g, ρ, résistances des branches du pont.

Nous aurons l'équation du problème en écrivant que *la quantité d'électricité qui passe dans la branche* AC, *lorsque l'aiguille du galvanomètre g est immobile au zéro, demeurerait la même si, au lieu de faire fonctionner le condensateur n fois par seconde, on plaçait entre* A *et* B *la résistance* $\frac{\alpha\gamma}{\beta}$, *qui rétablirait l'équilibre.*

Dans ce dernier cas, en négligeant la résistance de la pile, qui est toujours faible devant celle du circuit, l'intensité du courant qui passe en AC serait, comme on sait,

$$i = \frac{\beta E}{\alpha(\beta + \gamma)}.$$

Dans le premier cas, la quantité d'électricité qui passe en AC est précisément celle que débite le condensateur, puisqu'au total la branche AD n'est parcourue par aucun courant. Or le condensateur se charge chaque fois à une

différence de potentiel égale à celle qui existe entre A et B, lorsque le régime permanent est rétabli. Cette différence de potentiel est facile à calculer; on la trouve égale à

$$E\frac{\beta g+\gamma(\alpha+\beta+g)}{\beta(\alpha+g)+\gamma(\alpha+\beta+g)}.$$

La quantité d'électricité débitée par seconde est alors

$$i=nCE\frac{\beta g+\gamma(\alpha+\beta+g)}{\beta(\alpha+g)+\gamma(\alpha+\beta+g)};$$

égalant les deux valeurs de i et résolvant en C, on a

$$C=\frac{\beta[\beta(\alpha+g)+\gamma(\alpha+\beta+g)]}{n\alpha(\beta+\gamma)[\beta g+\gamma(\alpha+\beta+g)]}=\frac{c}{v^2},$$

d'où la valeur de v

$$v=\sqrt{nc\frac{\alpha(\beta+\gamma)[\beta g+\gamma(\alpha+\beta+g)]}{\beta[\beta(\alpha+g)+\gamma(\alpha+\beta+g)]}}.$$

La fraction qui figure dans cette formule peut être considérée comme représentant une certaine résistance R; nous avons donc finalement

$$v=\sqrt{nc\mathrm{R}}.$$

La théorie est beaucoup plus simple pour la *variante c*, où l'on emploie le galvanomètre différentiel.

Le circuit de la pile comprend une grande résistance R et un système de dérivations qui permet d'envoyer dans l'un des fils du galvanomètre différentiel une fraction connue φ du courant principal. Si E est la force électromotrice aux extrémités de R, l'intensité de ce courant permanent est

$$i=\varphi\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{R}}.$$

C'est cette même force électromotrice E qui sert à

charger le condensateur. Aussi, pour n décharges par seconde, le débit d'électricité est-il égal à

$$i' = n\mathrm{CE}.$$

Si le différentiel est supposé parfait, on doit avoir

$$i = i',$$

c'est-à-dire

$$n\mathrm{CE} = \varphi\,\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{R}},$$

d'où

$$\mathrm{C} = \frac{\varphi}{n\mathrm{R}}$$

et, par suite,

$$v = \sqrt{n\,\frac{1}{\varphi}\,c\mathrm{R}}.$$

Les formules qui conviennent aux trois variantes de la méthode sont toutes trois du même type; v est donné par une racine carrée. De là résulte que la moitié seulement de l'erreur relative commise sur chaque détermination se reporte sur la valeur de v.

Nous voyons que la valeur des résistances n'entre dans ces formules que par sa racine carrée. Dans la méthode des forces électromotrices, au contraire, une résistance R se trouvait à la première puissance. Ces deux remarques conduisent à envisager un *procédé de détermination de l'ohm* qui ne paraît pas avoir encore été signalé :

On fera les mesures nécessaires à la détermination de v par les deux méthodes (forces électromotrices, capacités) en laissant indéterminée la valeur absolue R *de la résistance de comparaison. On égalera les deux valeurs de v; l'équation, résolue par rapport à* R, *donnera cette valeur absolue et, par suite, la valeur de l'ohm.*

Nous verrons bientôt que la méthode du galvanomètre différentiel est susceptible d'une très grande exactitude;

aussi la précision du procédé de détermination de l'ohm, dont nous venons de parler, serait-elle limitée surtout par la difficulté d'avoir de bonnes mesures électrométriques absolues.

Ce qui ferait le principal intérêt de cette méthode c'est qu'elle ne serait basée en aucune manière sur les lois des phénomènes d'induction.

§ 2. — *Les expériences de Ayrton et Perry* (¹).

Expériences faites par la *variante a* de la méthode des capacités (procédé du galvanomètre balistique, décharge unique).

Le condensateur étalon était un condensateur à plateaux carrés, avec anneau et boîte de garde, le tout en laiton. On se servait d'un système de supports rigides et de vis à pas fin pour maintenir et régler les plateaux en laissant libre la lame d'air qui les sépare. Cette disposition est assez bonne, comme aussi le mode de fonctionnement du commutateur, que laissait toujours le système de garde au sol. Le collecteur étant aussi au sol se charge par influence lorsque l'autre armature (inductrice) est mise en communication avec la pile (382 daniells). L'électricité qui s'y trouve s'écoulera ensuite dans le sol à travers le galvanomètre après que l'inducteur aura été déchargé. Il eût été toutefois préférable, pour éviter toute déperdition, de disposer les contacts de manière à décharger simultanément les deux armatures.

Les auteurs ont malheureusement commis une omission assez grave ; *ils n'ont pas tenu compte de la capacité des fils de communication du condensateur*. Cet oubli, qui a été relevé par Himstedt, conduit à prendre pour la capa-

(¹) W.-E. AYRTON ET J. PERRY, *A new determination of the ratio of the electromagnetic to the electrostatic unit of electric quantity* (*Phil. Mag.* [5], t. VII, p. 277; 1879-1).

cité c et, par conséquent, pour v une valeur trop petite, et l'erreur qui en résulte pourrait très bien être de plusieurs centièmes.

Devant une si grosse incertitude, il est inutile de chercher par ailleurs le degré de précision des mesures et d'insister sur la difficulté qu'il y a à évaluer exactement la capacité du condensateur. Les auteurs n'indiquent d'ailleurs pas comment se fait cette détermination.

Notons seulement que les erreurs accidentelles atteignent 1 pour 100, puisque les trois nombres trouvés (réduits à BAU $= 0^{\omega},9866$) sont

295,4; 297,5; 295,2 Moyenne.... 296.10^8.

Ce résultat, en résumé, pourrait n'être exact qu'à quelques centièmes : les auteurs accusent 1 pour 100 [1].

§ 3. — *Les expériences de Stoletow* [2].

(Variante *a* : galvanomètre balistique, décharges périodiques.)

Stoletow a publié, en 1881, une Note indiquant seulement les résultats *provisoires* de ses recherches qui dataient déjà de cinq ou six ans; un accident avait interrompu les mesures qui, je crois, n'ont jamais été reprises.

Le dispositif paraissait pourtant bien étudié. Dans le condensateur, analogue à celui de Ayrton et Perry, les dé-

(1) Nous ne saurions en aucune façon nous associer aux considérations générales par lesquelles débute le Mémoire de MM. Ayrton et Perry : « Le rapport de deux longueurs est un nombre ..., mais diviser une des unités de quantité d'électricité par l'autre, cela ressemble plutôt à la division d'un volume par une surface, division où le quotient est une longueur. C'est ainsi que le rapport des unités d'électricité est non un nombre, mais une vitesse. »

(2) STOLETOW, *Sur une méthode pour déterminer le rapport des unités électromagnétiques et électrostatiques* (le v de Maxwell) (*Journ. de Phys.*, p. 468-474; 1881).



placements d'un plateau sont mesurés au moyen de trois microscopes pourvus de micromètres. D'autre part, les décharges périodiques, une centaine par seconde, sont obtenues au moyen d'un commutateur formé d'une roue tournant horizontalement et portant deux aiguilles inclinées qui établissent successivement les communications voulues avec une série de coupelles à mercure disposées circulairement autour de l'axe.

Il est tout à fait impossible de dire la valeur des nombres donnés par Stoletow

$$298.10^8 \text{ à } 300.10^8$$

puisque aussi bien l'auteur lui-même *ne saurait se décider pour un chiffre définitif*, et qu'au surplus on ignore la valeur de l'ohm étalon qui fut employé.

§ 4. — *Sur le procédé du pont de Wheatstone.*

Je tiens à faire les plus expresses réserves sur le principe même de la méthode, sur l'emploi du pont de Wheatstone pour la mesure précise d'une capacité.

On admet dans la théorie de l'expérience que la quantité d'électricité qui passe dans la branche AC, lorsque l'aiguille du galvanomètre est immobile au zéro, demeurerait la même si, au lieu de faire fonctionner n fois par seconde le condensateur C, on plaçait entre A et B la résistance $\frac{\alpha\gamma}{\beta}$ qui rétablirait l'équilibre (*fig.* 1).

Or rien n'est moins certain que la proposition qui vient d'être énoncée.

Ce ne sont pas les phénomènes d'induction que nous avons en vue puisque, les courants étant périodiques, la quantité totale d'électricité induite est nécessairement nulle. Mais, si la self-induction du circuit est sans importance, il n'en est plus de même de la capacité parasite des

divers conducteurs. Je ne parle pas seulement de la capacité des fils qui relient le condensateur aux appareils de mesures, résistances et galvanomètre, mais surtout de la capacité de ces bobines de résistances, de ce galvanomètre et aussi de l'anneau de garde du condensateur. Le partage des courants instantanés entre les branches du pont dépendra de la distribution des charges électrostatiques, et cette distribution est à la fois variable et inconnue.

C'est là une cause d'erreurs qui n'est nullement négligeable *a priori :* on sait que les enroulements de fil fin, tels que ceux qui constituent le circuit, peuvent jouer le rôle de véritables condensateurs.

La théorie suppose encore la résistance de la pile absolument négligeable devant chacune des résistances du circuit, et la résistance intérieure d'une pile est un élément toujours mal défini.

Joignons à cela que si le condensateur est à anneau de garde, l'effet protecteur de celui-ci est toujours incomplet. La méthode ne permet pas, en effet, d'obtenir l'égalité de potentiel entre le collecteur et son système de garde, sans quoi l'expérience mesurerait la capacité totale du collecteur et de l'anneau. Cette circonstance fera donc perdre une partie des avantages que présente l'emploi de l'anneau de garde.

C'est pour les raisons qui précèdent que, dans nos propres recherches, nous avons adopté la méthode du galvanomètre différentiel, de préférence à celle du pont de Wheatstone.

Ces réserves faites, il est bon de dire que la méthode du pont, méthode de zéro, se prête très bien à des mesures précises, où les erreurs accidentelles doivent être faibles.

Dans la discussion des expériences faites par ce procédé, il va convenir d'attirer l'attention sur les parties délicates de l'installation : le condensateur (disposition,

distance des armatures), le commutateur (constance de la période, sa mesure), et, accessoirement, le circuit (isolement, température).

§ 5. — *Les expériences de J.-J. Thomson.*

Ces expériences ont été faites en deux séries : 1883 [1], 1890 [2], toutes deux par la méthode du pont. Les dernières étant les plus soignées et, par conséquent, les plus exactes, nous nous en occuperons d'abord.

Le condensateur étalon est à armatures cylindriques (diamètres 23^{cm} et 25^{cm}). Le cylindre intérieur (longueur 60^{cm}) est prolongé par deux autres plus courts (longueur 10^{cm}) formant système de garde. Le tout est placé verticalement et les trois cylindres intérieurs reposent l'un sur l'autre par le moyen de petites cales d'ébonite (épaisseur $0^{cm},3$). Les dimensions linéaires ont été mesurées avec grand soin en se servant d'un mètre étalonné ; quant à la distance des armatures (1^{cm}), on l'a déduite du poids d'eau pouvant remplir l'intervalle que laissent entre elles les armatures, tout l'air étant retiré avec une machine pneumatique. Deux déterminations distinctes de cette distance concordaient à $\frac{1}{3000}$.

Malheureusement des corrections importantes rendent cette précision un peu illusoire. Il y a :

1° Correction pour l'écartement du collecteur et des anneaux de garde (elle atteint $\frac{1}{200}$) : on la calcule en assimilant les surfaces cylindriques à des surfaces planes. L'espace nuisible entre le collecteur et l'anneau de garde étant

(1) J.-J. Thomson, *On the determination of the number of electrostatic units in the electromagnetic unit of Electricity* (*Phil. Trans.*, p. 707-721 ; 1883).

(2) J.-J. Thomson et G.-F.-C. Searle, *A determination of vthe ratio of the electromagnetic unit of electricity to the electrostatic unit* (*Phil. Trans.*, p. 583-621 ; 1890).

le tiers de la distance des armatures, cette correction du $\frac{1}{200}$ n'est peut-être exacte qu'à quelques dixièmes près de sa valeur.

2° Correction pour une différence de potentiel entre le collecteur et le système de garde. Le procédé du pont rend inévitable cette inégalité de potentiel; la correction ne dépasse pas $\frac{1}{1000}$, mais elle est tout à fait incertaine à cause de la présence des petits supports d'ébonite.

3° Correction pour l'ellipticité de la section des cylindres (voisine de $\frac{1}{2000}$).

4° Le cylindre collecteur n'est pas parfait, et l'on prend pour son diamètre la moyenne des mesures faites aux deux extrémités. Il faudrait encore ajouter que les génératrices ne sont peut-être pas absolument rectilignes, que les plans des bases ne leur sont peut-être pas absolument perpendiculaires.... Mais la plus grosse erreur possible est probablement dans la détermination de l'épaisseur. La mesure par les pesées, celle que l'on adopte, donne très exactement $0^{cm},94128$; les mesures directes au pied à coulisse donnent très exactement $0^{cm},94345$; la différence est de $\frac{1}{430}$. On se demande, en outre, quelle certitude on conserve en substituant, comme on le fait, à la moyenne des inverses des épaisseurs, l'inverse de l'épaisseur moyenne, alors que celle-ci varie au moins de $0^{cm},018$, soit de $\frac{1}{50}$.

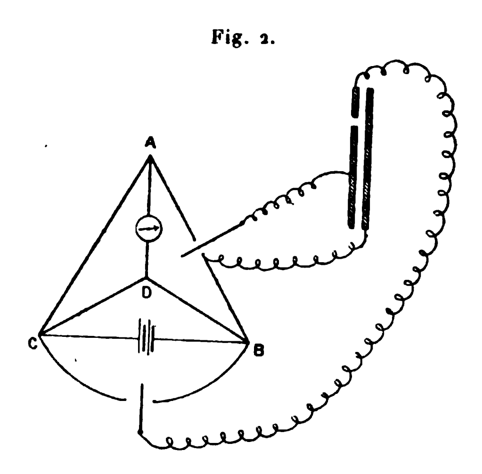
Il ne serait donc pas impossible qu'il y eût plus du millième de douteux sur la valeur adoptée pour la capacité :

397,927 unités électrostatiques.

Le commutateur actionne à la fois le plateau collecteur et l'anneau de garde. Deux anneaux de laiton échancrés, montés sur le même axe, sont en communication permanente, l'un avec le collecteur, l'autre avec le système de garde, et tournent devant des frotteurs qui chargent et

déchargent les conducteurs en les mettant successivement en communication avec A et B pour le collecteur, avec C et B pour le système de garde (*fig.* 2).

Fig. 2.



La rotation du commutateur est produite par une turbine à eau, et un aide rend le mouvement uniforme en agissant sur une vanne de commande pendant qu'un procédé stroboscopique lui permet de suivre à tout instant les variations de la vitesse.

La valeur de la période se déduisait de cette observation même. Le diapason employé dans l'observation stroboscopique donnait des battements comptés avec un autre diapason, et ce dernier avait été préalablement étalonné, en répétant une fois cette expérience alors que le commutateur était pourvu d'un enregistrement électrique.

Malgré le soin apporté dans cette partie de l'expérience, on n'a pas pu empêcher les oscillations de la vitesse d'atteindre le millième. Au reste, la sensibilité des appareils ne dépassait guère ce millième, puisque l'effet produit, en altérant la résistance CD de 2^{ω} sur 3000, pouvait *être observé*.

Il est juste de signaler que tout était monté avec d'excellentes précautions, l'isolement du circuit soigneusement contrôlé et la valeur des résistances corrigée à chaque fois des variations de température, correction malheureusement toujours très douteuse. Ces variations de température pouvaient causer des courants thermo-électriques ayant quelque influence sur le galvanomètre; on n'en a pas tenu compte.

Il semble en résumé que chacune des déterminations auxiliaires pouvait donner à peu près le millième, et comme avec cela les vingt-trois expériences arrivent à s'écarter l'une de l'autre de $\frac{1}{500}$, il serait peut-être téméraire d'affirmer que le nombre définitif ne comporte qu'un seul millième de douteux. Ce nombre est

$$v = 299,55.10^8.$$

La même méthode avait été employée pour les expériences de 1883, mais avec moins de précision. Tout d'abord, on ne tenait pas compte de la capacité des fils conducteurs et la correction correspondante fut en 1890 de $\frac{1}{60}$. De plus, l'auteur estimait que « le condensateur (étalon) ne pouvant pas être actionné par un commutateur à cause de l'anneau de garde, il était nécessaire de le comparer » à un autre condensateur dépourvu de système de garde, lequel servait ensuite pour les mesures. C'est évidemment une nouvelle cause d'incertitude. Le galvanomètre était aussi moins sensible, puisque la déviation non compensée était seulement de 120 divisions de l'échelle. Le commutateur était une lame vibrante entretenue électriquement qui établissait des contacts à mercure; il devait être suffisamment régulier, au millième sans doute. Les erreurs d'expérience, enfin, étaient encore de $\frac{1}{500}$. Le résultat numérique est

$$v = 296,3.10^8.$$

L'écart avec la détermination de 1890 rentre largement dans la limite des erreurs possibles pour les expériences de 1883.

§ 6. — *Les expériences de Rosa* (1).

(Méthode du pont.)

M. Rosa, qui travaillait au laboratoire de M. Rowland, s'est servi, pour ses mesures, du condensateur sphérique qu'avait fait construire celui-ci pour ses propres expériences. Les sphères étaient tournées avec le plus grand soin, les variations du diamètre (25^{cm}) ne dépassaient pas une quarantaine de microns. Des jaugeages à l'eau déterminaient leurs dimensions et un contrôle était fourni par une mesure directe faite avec un pied à coulisse étalonné.

La capacité eût alors été connue au delà du millième s'il n'avait pas fallu un ajustement rigoureux des deux hémisphères formant l'armature extérieure. Or M. Rosa estime que, dans cet ajustement, une erreur voisine du centième de millimètre était *possible* et l'erreur systématique alors *possible* sur la capacité est de l'ordre du millième. Le contact avec la sphère centrale est pris au moyen d'un fil passant par une ouverture de la sphère extérieure; l'auteur s'assure que fil et ouverture n'entraînent pas de perturbation appréciable. Cette même sphère intérieure, suspendue par un fil de soie, est centrée par des procédés micrométriques, mais le centrage n'a pas besoin d'être parfait, puisque l'on est au voisinage de la capacité minima.

On a, bien entendu, tenu compte de la capacité des fils

(1) EDOUARD B. ROSA, *Determination of v, the ratio of the electromagnetic to the electrostatic unit. John Hopkins University Baltimore, U. S.* (*Phil. Mag.*, t. XXVIII, p. 315-332; 1889-2).

conducteurs, qui se trouve un peu forte, pourtant, étant le $\frac{1}{11}$ de la capacité totale et n'étant pas déterminée avec plus de précision absolue que celle-ci.

C'est un diapason entretenu électriquement qui chargeait et déchargeait le condensateur au moyen de contacts platine-mercure. Le réglage de ce commutateur était délicat et difficile, et son fonctionnement quelque peu imparfait. Rosa a constaté, d'une part, que la période n'était pas exempte de variations, et, d'autre part, que la valeur de v changeait lorsqu'on modifiait la période : toutes variations de l'ordre du millième.

L'isolement du circuit était assez satisfaisant; toutefois il y avait des déperditions quand le temps était humide; les expériences n'ont donc été faites que par le beau temps.

Les résistances subissaient des corrections du millième pour la température; mais on sait qu'on ne connaît jamais bien exactement la température d'une boîte de résistances. Aucune précaution n'était prise enfin pour éliminer les forces électromotrices thermo-électriques.

M. Rosa donne comme résultat définitif

$$v = 300.10^8,$$

à $\frac{1}{1000}$ près. Nous considérons ce $\frac{1}{1000}$ comme assez douteux, d'autant plus que les 51 valeurs de v trouvées sont comprises entre les limites éloignées

$$300,9 \quad \text{et} \quad 299,5.10^8.$$

Soit un écart maximum de plus de $\frac{4}{1000}$.

§ 7. — *Les expériences de Klémencic.*

M. le Dr Ignaz Klémencic a publié trois Mémoires sur ses mesures de v.

Le premier travail, qui date de 1881 (¹), a eu simplement pour objet d'établir qu'il n'y avait pas de difficulté insurmontable à effectuer une détermination de v par la méthode consistant à envoyer dans un même galvanomètre, d'abord les décharges périodiques d'un condensateur et, ensuite, une fraction convenable du courant de la pile de charge. On n'a fait que des expériences préliminaires, au centième; leur résultat (diminué de 7 pour 1000, afin de le réduire à la valeur de l'unité Siemens, $\frac{100}{106,25}$ au lieu de 0,955 admis par l'auteur) fut

$$v = 302.10^8 (\pm 1 \text{ ou } 2 \text{ pour } 100).$$

Le second Mémoire, celui de 1884 (²), est le plus important. Il rend compte d'expériences faites, comme celles de 1881, par le procédé alterné, et d'autres pour lesquelles on s'est servi du galvanomètre différentiel.

Le condensateur employé est formé de deux disques d'acier (rayon, 21^{cm}), reposant l'un sur l'autre et séparés par de petites rondelles de verre. L'appareil est dépourvu de système de garde, mais distant d'au moins 2^m de tout corps conducteur. La capacité est calculée au moyen d'une formule de Kirchhoff, en prenant pour distance des armatures l'épaisseur moyenne des rondelles isolantes mesurées au sphéromètre.

C'est, il me semble, dans cette évaluation de la capacité qu'on risque surtout de voir se produire des erreurs systématiques notables. On observera, en effet, que :

(¹) Dr IGNAZ KLEMENCIC, *Zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem electromagnetischen und mechanischen Einheit der Stromintensität* [*Sitz. Ber. Wien* (II), t. LXXXIII, p. 603; 1881]. *Voir* aussi *Carl's Repertorium*, t. XVIII, p. 505.

(²) Dr IGNAZ KLEMENCIC, *Untersuchungen über das Verhältniss zwischen dem electrostatischen und electromagnetischen Maassystem* (*Sitz. Ber. Wien.*, t. LXXXIX; 1884). *Voir* aussi *Exner's Rep.*, t. XX, p. 462; 1884.

1° En l'absence de tout dispositif de garde, la présence du sol à 2^{m} de distance augmente la capacité d'une fraction qui est peut-être $\frac{1}{400}\left(\frac{5^{mm}}{2^{m}}\right)$ lorsque l'écartement des armatures est de 5^{mm}.

2° Les deux plateaux sont séparés par trois rondelles de verre, qui augmentent encore la capacité d'une fraction qui est peut-être aussi $\frac{1}{400}$, si seulement ces rondelles ont 3^{mm} de rayon.

3° Il n'a point été fait de contrôle micrométrique de la bonne exécution des plans, et, pour les écartements de quelques millimètres dont on se sert, il eût fallu pouvoir presque répondre du micron.

4° La formule de Kirchhoff n'est certainement pas parfaite, et la correction qu'elle fournit pour l'influence des bords atteint une valeur considérable, $\frac{1}{10}$ de la capacité, d'autant plus douteuse que les deux disques n'ont pas rigoureusement le même diamètre.

5° On confond l'épaisseur de la lame d'air avec celle des plaques de verre, en sorte que l'on ne tient pas compte des couches d'air et de poussière qui peuvent s'interposer et augmenter l'épaisseur de plusieurs microns. Outre cela, les plateaux ne sont pas des plans géométriques, et, indépendamment des déformations d'ensemble, ils peuvent présenter des aspérités sensibles sur lesquelles porteront les rondelles, tout ceci conduisant à une évaluation trop faible de l'épaisseur.

Ces dernières causes d'erreur sont très sérieuses; elles sont d'ailleurs en sens inverse des deux premières, et, finalement, on ne peut pas dire quel est le signe des quelques millièmes qui restent douteux sur la valeur de la capacité.

Ajoutons que la correction pour la capacité des fils est énorme : elle est montée jusqu'à $\frac{1}{4}$ de la capacité totale; et cette correction ne peut jamais être très bien déterminée.

Le diapason interrupteur qui commandait le condensateur était entretenu électriquement et donnait environ soixante-cinq décharges par seconde. Son oscillation était assez régulière; pourtant, elle changeait encore de $\frac{1}{1000}$ d'une expérience à l'autre, comme le montrait la comparaison stroboscopique avec un diapason auxiliaire dont la période servait d'étalon. Cette période, l'étalon de temps, n'a pas été mesurée directement par l'auteur : on a simplement admis le nombre fourni par le constructeur (König), nombre que l'on a contrôlé, d'une manière très indirecte, par un procédé électrique qui exige la connaissance absolue d'une self-induction.... L'unité de temps n'est donc pas très bien connue.

Les résistances du circuit, comme celles du galvanomètre, avaient été comparées à l'unité Siemens, et, pour chacune des expériences, on faisait les corrections de température. Des mesures directes ont montré à Klémencic qu'il ne fallait pas se fier à ces corrections, puisque la résistance de l'une des bobines galvanométriques lui a parfois paru baisser, alors que la température extérieure s'élevait (écart, $\frac{1}{500}$). Rien n'a été fait pour éviter les courants thermo-électriques.

Le galvanomètre employé était un Wiedemann à deux bobines. Ce genre d'instrument peut rendre de bons services pour le procédé alterné; mais, une fois monté en différentiel, ce n'est plus un appareil symétrique, et il y a là un défaut évident.

Ce galvanomètre n'était d'ailleurs pas extrêmement sensible; et, pour cette raison, comme aussi à cause des variations de vitesse du commutateur, les différentes observations ont pu varier de près de $\frac{1}{100}$.

Les trente-quatre v qu'a fournis le procédé alterné pour différentes valeurs de la capacité sont compris entre 300, 1 et 302, 9; les dix-sept valeurs trouvées par le procédé du

galvanomètre différentiel varient de 301,6 à 303,1; et la moyenne générale

$$v = 301{,}88\,10^8$$

comporte assurément un doute bien supérieur à $\frac{1}{2}$ pour 100.

Dans son troisième Mémoire ([1]) (1886), Klemencic a appliqué les mêmes procédés à l'étude de la décharge partielle d'un grand condensateur à lame d'air dans une grande résistance (sulfate de zinc, environ 300000 ohms).

« On ne peut pas, toutefois, attribuer à cette détermination de v le même poids qu'à la précédente, car la méthode actuelle paraît moins précise. Les observations nécessaires sont bien plus nombreuses que par la première méthode, et même une partie seulement de ces mesures suffirait à la détermination de v par les procédés antérieurs.... La présente méthode offre donc surtout cet intérêt de faire faire un pas de plus à l'étude de la décharge continue d'un condensateur. » Je ne vois rien à ajouter à ce que dit ainsi Klémencic de ses propres mesures. Si, au point de vue qui nous occupe, elles comportent au moins les mêmes causes d'erreurs systématiques que les précédentes, il faut pourtant signaler la remarquable concordance qu'elles présentent, les valeurs de v restant comprises entre

$$300{,}9 \quad \text{et} \quad 301{,}8. \qquad \text{Moyenne}\ldots \quad 301{,}5.10^8.$$

([1]) Dr Ignaz Klemencic, *Untersuchungen über das Verhältniss zwischen dem electrostatischen und electromagnetischen Maassystem*, II (*Sitz. Ber. Wien.*, t. XCIII, p. 470; 1886). *Voir* aussi *Exner's Rep.*, t. XXII, p. 568.

§ 8. — *Les expériences de Himstedt.*

Nous en avons trois séries datées de septembre 1886 ([1]), octobre 1887 ([2]), avril 1888 ([3]). Les premières et les dernières mesures se rattachent à la méthode du galvanomètre différentiel, celles de 1887 à la méthode du pont. On s'est servi, pour les deux premières séries, d'un condensateur à plateaux métalliques circulaires ; on ne l'a muni d'un anneau de garde que pour les expériences de 1888.

Les dispositifs de Himstedt reproduisent presque identiquement ceux qu'avait employés antérieurement Klémencic ; ils prêtent donc aux mêmes remarques, aussi ne répéterons-nous pas ce que nous disions au sujet de l'erreur que peut introduire la capacité étalon ou le galvanomètre Wiedemann monté en différentiel. La correction pour la capacité des fils est toujours voisine de $\frac{1}{10}$. Le condensateur étant, en général, dépourvu d'anneau de garde, sa capacité n'est pas connue au millième. Un système de garde fut ajouté, en 1888, qui était formé d'une couronne en acier recouverte d'une boîte métallique. Mais, pour un disque collecteur de 25^{cm} de rayon, l'espace nuisible qui le sépare de l'anneau valait successivement $0^{mm},3$; $1^{mm},3$; $2^{mm},6$, ce qui est beaucoup pour pouvoir répondre de la correction quand la distance des armatures était seulement tantôt 3^{mm}, tantôt 5^{mm}. D'ailleurs, collecteur et anneau de garde reposent toujours sur le plateau inférieur par des rondelles de verre; si Himstedt cherche à en tenir compte en attribuant au verre

([1]) Himstedt, *Ueber eine Bestimmung der Grösse v* (*Wiedemann Annal.*, t. XXIX, p. 560; 1887. — Septembre 1886).

([2]) Himstedt, *Ueber eine neue Bestimmung der Grösse v* (*Wiedemann Annal.*, t. XXXIII, p. 1; 1888. — Octobre 1887).

([3]) Himstedt, *Ueber die Bestimmung des Capacitäts eines Schutzringcondensators in absoluten electromagnetischen Maasse* (*Wiedemann Annal.*, t. XXXV, p. 126; 1888. — Avril 1888).

un pouvoir inducteur spécifique égal à 6, cette correction reste peu sûre; et comme, en outre, la distance des armatures est encore assimilée à l'épaisseur des rondelles, la capacité calculée est probablement trop forte, et aussi la valeur de v, peut-être de quelques millièmes.

L'interrupteur à diapason est étalonné par comparaison directe avec une horloge astronomique au moyen d'une roue phonique qu'actionne le courant interrompu par ce diapason. Contrairement à l'opinion de Lord Rayleigh (1), Himstedt déclare qu'il est possible d'obtenir d'excellents résultats avec un semblable interrupteur, en prenant la précaution de donner une grande stabilité aux supports et de rendre les oscillations des deux branches absolument symétriques. Il faut, toutefois, surveiller de très près le fonctionnement de l'appareil qui reste d'un emploi difficile. Dès la vitesse de 100 vibrations par seconde, des à-coups indiquent l'incertitude des contacts.

Le condensateur, comme tout le circuit, était remarquablement bien isolé. Toutes les mesures ont été faites vers 20°, température de l'étalonnement des résistances; et, si rien encore n'a été fait contre les perturbations thermo-électriques, au moins, toutes les déterminations secondaires sont-elles, en général, concordantes au $\frac{1}{5000}$. Les erreurs accidentelles des mesures principales n'ont pas fait varier les résultats de plus de $\frac{3}{1000}$.

Voici maintenant les résultats pour lesquels nous substituons, comme toujours, 106,25 aux valeurs de l'ohm 106,01 et 106,08 qu'avait successivement adoptées Himstedt.

Première série (1886).

Galvanomètre différentiel, condensateur dépourvu de garde.

Valeurs extrêmes. 299,98–300,98 Moyenne. $300,40.10^8$.

(1) Lord Rayleigh, *On Prof. Himstedt's determination of the ohm* (*Phil. Mag.*, t. I, p. 10-13; 1886-1).

Deuxième série (1887).

Pont de Wheatstone, même condensateur.

Valeurs extrêmes. 300,3–300,87 Moyenne. $300,56.10^8$.

Troisième série (1888).

Galvanomètre différentiel, anneau de garde.

Valeurs extrêmes. 300,57–301,53 Moyenne. $300,99.10^8$.

Moyenne générale :

$$v = 300,65.10^8.$$

Nous réunirons en un Tableau l'ensemble des résultats numériques relatifs aux déterminations de v. Les pages indiquées correspondent aux analyses que nous en donnons dans ce travail.

Pages.	Auteurs.	Dates.	Valeurs de v.		
14	Weber et Kohlrausch....	1856	299,6	à 322,6	$.10^8$
23	Maxwell	1668	280,3	290,7	»
21	W. Thomson et King....	1869	271,4	288,0	»
25	Branly	1872			
19	Mac Kichan.............	1873	286,3	299,9	»
31	Ayrton et Perry.........	1879	295,2	297,5	»
16	Rowland	1879	295,02	301,82	»
21	Shida	1880	294,0	296,3	»
32	Stoletow	1881	298,0	300,0	»
40	Klémencic..............	1881	299,9	307,0	»
22	Exner..................	1882	287,0		»
38	J.-J. Thomson...........	1883	296,3		»
41	Klémencic..............	1884	300,1	303,1	»
44	Klémencic..............	1886	300,9	301,8	»
45	Himstedt...............	1886	299,98	300,98	»
45	Himstedt...............	1887	300,31	300,87	»
45	Himstedt...............	1888	300,57	301,53	»
39	Rosa..................	1889	299,5	300,9	»
35	J.-J. Thomson..........	1890	299,55		»
23	Pellat.................	1891	300,78		»

Et la conclusion de cette étude historique, déjà longue, sera que la valeur numérique de la constante v ne paraît pas avoir été déterminée, jusqu'ici, avec assez de précision pour que l'on puisse répondre du millième.

C'est cette précision que j'ai cherché à atteindre dans les mesures dont l'exposé constitue la deuxième Partie de ce travail.

DEUXIÈME PARTIE.

LA MÉTHODE. — DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

Dans les expériences dont nous allons rendre compte, on a exclusivement employé la méthode qui consiste à mesurer une capacité de forme connue en employant le galvanomètre différentiel.

Voulant avoir plus du $\frac{1}{1000}$ sur la valeur de v, on a dû rejeter les procédés qui nécessitent des mesures ne comportant pas cette précision. On devait donc, en premier lieu, s'interdire toute mesure de force électromotrice, puisqu'il ne semble pas que les électromètres absolus permettent encore de dépasser le $\frac{1}{500}$. On ne devait pas non plus employer le galvanomètre balistique proprement dit, qui, comme on sait, n'est guère un instrument de précision, en raison de l'incertitude qui règne sur l'époque de la décharge, sur l'uniformité du champ, sur la constance du magnétisme de l'aiguille, et principalement sur la loi de l'amortissement lors des brusques impulsions (1). Nous avons cru devoir renoncer aussi aux mesures de déviations permanentes qui supposent au champ

(1) Lord RAYLEIGH, *Experiments to determine the value of unit of resistance* (*Phil. Trans.*, t. II, p. 619; 1882).

magnétique une constance et une uniformité dont on peut difficilement répondre, alors surtout qu'on a eu soin d'en réduire autant que possible l'intensité pour donner au galvanomètre sa sensibilité maxima.

Si l'on accepte toutes ces restrictions, il ne reste plus qu'à choisir entre les mesures de capacités par le pont de Wheatstone ou par le galvanomètre différentiel. Les raisons que nous en avons données plus haut (p. 465), nous ont fait adopter le dernier procédé.

Il n'est pas nécessaire de beaucoup insister sur les avantages pour ainsi dire négatifs de cette méthode : méthode de régime permanent et méthode de zéro; indépendante des variations de la pile de charge, elle ne nécessite la connaissance absolue ni de l'oscillation d'un barreau aimanté, — ni d'une torsion, — ni d'une impulsion, — ni d'un amortissement, — ni d'un champ magnétique, — et ne suppose enfin ce champ ni constant ni uniforme. A cela, il faut ajouter ce que nous avions dit ailleurs, qu'en fait la quantité mesurée est v^2, et que la valeur de v n'est plus affectée que de la moitié des erreurs commises, tant dans les expériences elles-mêmes que dans les déterminations de l'ohm.

Par contre, dans l'application de cette méthode, il faut : mesurer avec précision les dimensions d'un condensateur; — rendre absolument régulière et mesurer la vitesse d'un commutateur; — comparer des résistances à l'ohm légal; — déterminer enfin le coefficient d'un galvanomètre différentiel. Nous verrons qu'avec une machine à diviser, une horloge et un bon galvanomètre, on peut faire tout cela avec une précision suffisante.

Une question assez grave se pose : *quand un courant discontinu agit sur l'aiguille aimantée, les forces en jeu sont-elles en tout semblables à celles qu'exerce un courant continu de même intensité moyenne ?*

Il pourrait se produire une première perturbation due à des charges statiques agissant par attraction sur l'aiguille aimantée qui est isolée en vertu de son mode de suspension. Je ne pense pas qu'il en soit ainsi, car le système mobile est protégé contre ce genre d'actions par la monture métallique des bobines. Au reste, une série de mesures vient à l'appui de cette appréciation; la valeur trouvée pour ν n'a, en effet, pas changé lorsque l'on a déséquilibré le galvanomètre pour rapprocher autant que possible les aimants et les bobines.

On peut encore craindre autre chose. Le champ magnétique que la décharge instantanée crée dans le galvanomètre atteint, pendant un temps très court, une intensité considérable : dans nos expériences le courant de décharge commence avec une intensité de l'ordre du $\frac{1}{10}$ ampère, et il circule dans un très grand nombre de spires. Le petit aimant placé perpendiculairement à ce champ intense peut prendre une aimantation transversale temporaire ; et, ce qu'il faut craindre, c'est que le champ extérieur, c'est-à-dire sensiblement le champ terrestre, n'agisse sur cette aimantation parasite, et ne dévie indûment l'aiguille. Si cela était, le coefficient actuel du différentiel ne serait plus égal à celui que l'on mesurera, comme on le verra plus loin, au moyen de courants très faibles, et les expériences se trouveraient faussées.

Je puis heureusement affirmer que, dans les conditions des expériences dont nous rendons compte, la variation correspondante ne porte pas sur plus du $\frac{1}{25000}$.

Disons tout d'abord que, par mesure de précaution générale, le système astatique était réglé à peu près perpendiculairement au méridien magnétique. Cela explique pourquoi l'action terrestre a pu être insensible sur une aimantation transversale, même notable. Mais voici l'expérience qui l'établit.

On a d'abord mesuré le coefficient k du galvanomètre

au moyen d'un courant continu de quelques millionièmes d'ampère; puis on a substitué à ce courant le courant discontinu produit par la décharge du condensateur, le commutateur fonctionnant à toute vitesse et la pile de charge étant doublée. La valeur trouvée pour k n'a pas varié de $\frac{1}{12500}$ $\left(\textit{peut-être}\ \frac{1^{\omega}}{2}\ \text{de douteux sur}\ 6300^{\omega}\right)$. Or, si la perturbation dont nous parlons avait quelque influence, l'effet produit serait ici doublé puisque le courant parcourt les deux circuits *dans le même sens*, et produit ainsi des aimantations transversales de même sens. De là résulte que l'erreur possible, de ce chef, pour l'expérience principale, est bien réellement inférieure à $\frac{1}{25000}$.

Il me semble que l'objection de principe se réduit dès lors à ceci : *L'action purement magnétique d'un courant sur un aimant permanent reste-t-elle la même, soit que l'on ait affaire à un courant continu de l'ordre du millionième d'ampère, soit que ce courant, débitant toujours la même quantité d'électricité, devienne discontinu, son intensité maximum pouvant alors atteindre le* $\frac{1}{10}$ *d'ampère?*

Il ne nous appartient pas de répondre à cela, car c'est précisément l'hypothèse fondamentale sur laquelle s'appuie la mesure galvanométrique des courants instantanés.

Et c'est avec ces quelques réserves que nous allons exposer maintenant nos expériences.

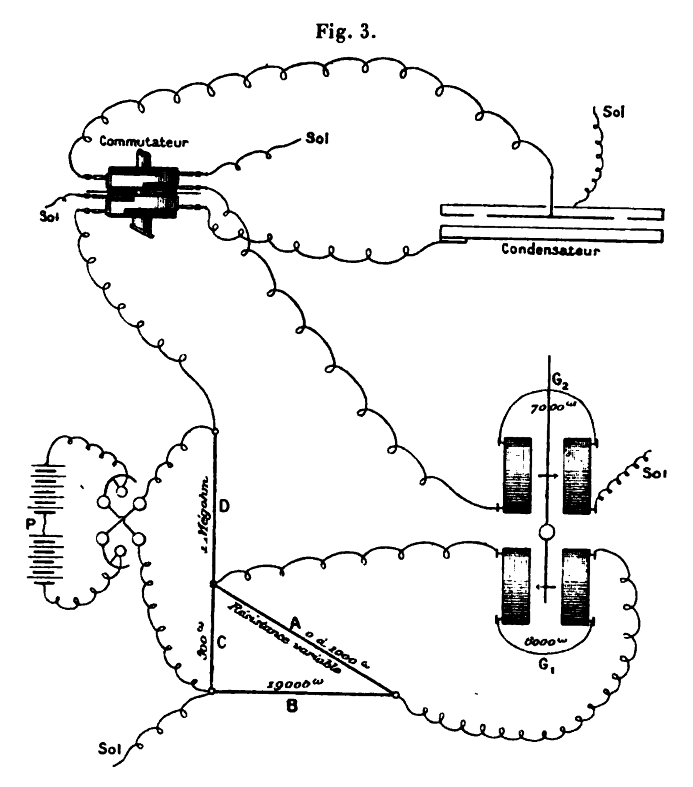
Le dispositif général est donné par la *fig*. 3.

Le courant principal, fourni par une pile (¹) de quelque 110 volts, P, passe par un renverseur à 6 godets, circule dans un mégohm D, suivi de la résistance C qui vaut

(¹) Environ 80 éléments Gouy très soigneusement isolés à la paraffine et que la *fig*. 4 représente en $\frac{2}{3}$ de grandeur d'exécution.

500 ohms, et retourne à la pile. L'un des fils du galvanomètre $G_1 = 6000^\omega$, shunté par la résistance variable A, fait partie d'un circuit qui, contenant encore un lest B de 19000^ω, est en dérivation sur C.

Fig. 3.



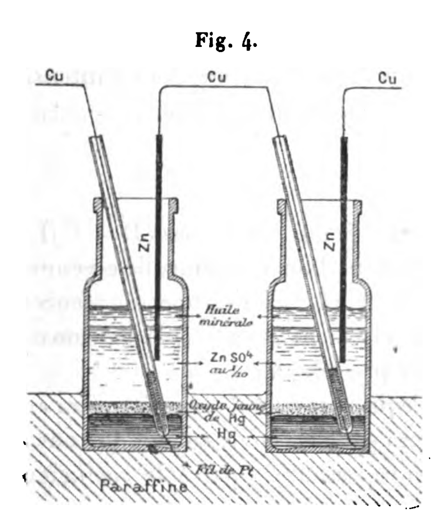
Grâce à cette combinaison de résistances (un *double shunt*) la petite fraction i_1 du courant principal I, qui passe dans G_1, sera bien connue; son expression est

$$i_1 = \mathrm{I}\,\frac{\mathrm{AC}}{\mathrm{A}(\mathrm{G}_1 + \mathrm{B} + \mathrm{C}) + \mathrm{G}_1(\mathrm{B} + \mathrm{C})}.$$

Le second fil, G_2, est traversé, *n* fois par seconde, par le courant de décharge que lui envoie le commutateur. Les

communications sont établies de manière que le potentiel prenne alternativement, sur l'armature inductrice du con-

Fig. 4.



densateur, les valeurs qu'il possède aux deux pôles de la pile, dont l'un est au sol.

Y a-t-il lieu de tenir compte de la diminution du courant principal I, résultant de ce que la pile P doit ainsi fournir un nouveau courant discontinu destiné à charger l'inducteur? Non. Ce courant discontinu est, en effet, presque égal au courant i_1, c'est-à-dire, pour nos mesures, à environ $\frac{1}{1000}$ de I. On peut donc raisonner comme pour le cas où l'on établirait sur la pile une dérivation D' de 1000 mégohms. Soit alors P la résistance intérieure de cette pile, le coefficient de réduction de I serait

$$\frac{C+D}{D'}\,\frac{P}{C+D+P}.$$

Or, ici, C + D vaut 1 mégohm, D' en vaut 1000, P est bien inférieur à 20000^{ω}. Le courant principal est donc altéré

de moins de $\frac{1}{50000}$. Et nous pouvons continuer les calculs comme si ce courant restait le même.

Représentons alors par c la capacité utile du condensateur en unités électrostatiques.

Il passe dans G_2 un courant dont l'intensité moyenne i_2 est, en unités électromagnétiques,

$$i_2 = \frac{nc}{v^2}(D+C)I,$$

puisque le potentiel de charge est $(D+C)I$.

Nous commettons bien une nouvelle erreur en négligeant la dérivation B, A, G_1; mais cette erreur, encore inférieure à $\frac{1}{50000}$, est précisément dans le sens qui convient pour réduire l'erreur précédente.

Lorsque l'équilibre du galvanomètre sera atteint, ce que l'on constatera par un renversement du courant I, on devra avoir, en représentant par k le coefficient actuel du différentiel,

$$i_1 = k i_2,$$

c'est-à-dire

$$\frac{AC}{A(G_1+B+C)+G_1(B+C)} I = k\frac{nc}{v^2}(D+C)I,$$

d'où

$$v = \sqrt{nck\frac{D+C}{C}\frac{A(G_1+B+C)+G_1(B+C)}{A}}.$$

Mais, dans l'expérience ainsi conduite, à la capacité c du condensateur s'ajouterait celle du commutateur et des fils conducteurs. Pour éliminer cette capacité parasite, qu'il ne nous a pas été possible de réduire absolument à zéro, on répétera la même mesure, le plateau collecteur étant détaché du fil de communication.

Soit A' le shunt très court qu'il faut alors employer; il est facile de s'assurer que la formule de tout à l'heure doit être transformée en celle-ci

$$v = \sqrt{nck\frac{D+C}{C}\frac{\{A(G_1+B+C)+G_1(B+C)\}\{A'(G_1+B+C)+G_1(B+C)\}}{(A-A')G_1(B+C)}},$$

et la correction est légitime parce que l'effet perturbateur des fils est bien uniquement d'ajouter la charge induite qu'ils peuvent prendre à la charge induite d'autre part sur le collecteur.

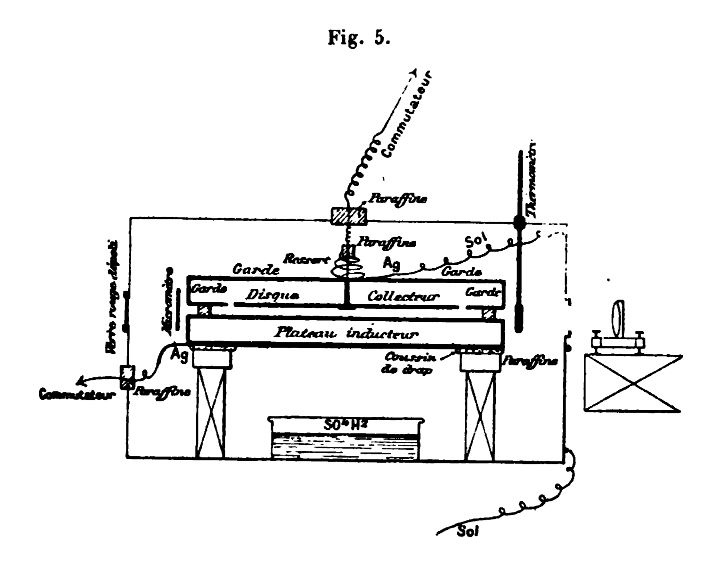
Prenons maintenant en particulier chacune des parties de l'appareil.

LE CONDENSATEUR.

C'est un condensateur à plateaux avec anneau de garde. Il est placé dans l'atmosphère desséchée d'une enceinte métallique reliée au sol.

Les surfaces conductrices sont constituées par l'argen-

Fig. 5.



ture de deux dalles circulaires en glace de Saint-Gobain, épaisses de 23^{mm}, d'un diamètre de 35^{cm}. La totalité des surfaces, dessus, dessous et bords, est argentée, en sorte que le verre n'intervient pas dans les phénomènes élec-

triques et sert seulement de support rigide aux couches d'argent [1].

L'un des plateaux, l'armature inductrice, repose, par l'intermédiaire de coussins de drap, sur des supports en paraffine. Sur la face travaillée de l'autre, un trait circulaire sépare un disque collecteur de tout le reste de l'argenture qui lui sert de système de garde, protégeant ainsi ses deux faces contre les actions extérieures.

Avant toute argenture, les faces utiles des dalles ont été travaillées en verres d'optique par les procédés ordinaires de retournement, en se servant d'une dalle auxiliaire semblable, et les retouches ont été continuées jusqu'à ce qu'un sphéromètre qui donnait plus du micron ne décelât plus de défaut [2]. On a alors constaté qu'entre deux quelconques des plans de verre, on n'observait sur toute la partie utile que quelques franges d'interférences, bien rondes.

On pouvait alors répondre de près du micron dans l'exécution des plans. Il n'était pas nécessaire d'aller plus loin.

On a alors argenté les glaces avec les mêmes précautions que pour les miroirs de télescopes, puis l'argent a été doucement poli [3].

Il fallait séparer le collecteur du système de garde : il a suffi de placer le plateau argenté sur une machine à diviser les cercles, et, avec un burin chargé d'un poids de 200^{gr} labourant l'argenture, on a creusé un sillon circulaire d'environ 22^{cm} de diamètre mettant le verre à nu. Le trait

---

(1) *Voir* G. LIPPMANN, *Sur une unité de temps absolu, étalons électriques de temps et chronoscopes des variations* (*Journal de Physique*, p. 261; 1887).

(2) Le travail des plans de verre a été fait par M. Werlein.

(3) M. Léon Laurent, le constructeur bien connu, a eu l'obligeance de comparer, avec ses plans étalons, deux des plans qui nous ont servi après leur argenture. Il les a trouvés l'un convexe, l'autre concave, de 6 et de 8 franges ($2^{\mu},8$ et $1^{\mu},4$) pour la partie utile; les deux surfaces étaient donc applicables l'une sur l'autre à environ $0^{\mu},6$ près; les bords étaient sensiblement moins bons.

obtenu s'est trouvé avoir juste $0^{mm},1$ de large et ses bords étaient nets sans bavures (¹).

Deux lames d'argent soudées à des fils de cuivre prennent le contact avec le plateau inducteur et le système de garde. La dalle qui porte le collecteur est percée en son centre d'un trou de $2^{mm},5$ de diamètre, évasé en cône vers la face travaillée. Un obturateur en argent le ferme exactement et met le plateau collecteur en communication avec les instruments de mesure par l'intermédiaire d'un fil de cuivre qui traverse la dalle, et qui, fixé dans un petit tube de paraffine est tendu légèrement par un ressort à boudin. Pour assurer absolument le contact, l'obturateur est pourvu d'un rebord de $0^{mm},1$ d'épaisseur s'appuyant sur la face plane. L'obturateur avec son rebord est sans doute une cause d'erreur pour le calcul de la capacité ; mais, comme la correction ne porterait que sur le $\frac{1}{3000}$ de la surface et sur $\frac{1}{70}$ de l'épaisseur, il n'y a pas lieu d'en tenir compte.

L'ensemble du collecteur et du système de garde, qui en forme le prolongement, est séparé du plateau inducteur par trois rondelles isolantes, placées sous l'anneau de garde afin de ne pas altérer la capacité utile. Ce sont des rondelles de quartz (parallèles à l'axe) que l'on a travaillées ensemble pour leur donner même épaisseur, au micron près.

L'isolement par le quartz, contrôlé à l'électroscope, a été trouvé excellent. Par contre, le sillon circulaire qui isole le collecteur présente une certaine conductibilité ;

(¹) Le trait une fois tracé, il y avait encore communication métallique entre les deux parties de l'argenture. L'examen au microscope a fait découvrir un fil d'argent formant pont conducteur à travers le sillon. C'était une éraillure où n'avait pas pénétré le burin d'acier. L'isolement a été rétabli en grattant ce reste d'argent avec une aiguille à cataracte. La régularité du disque collecteur a été ainsi altérée, mais sur une étendue de 2^{mmq} ou 3^{mmq}, heureusement assez faible pour qu'on la pût négliger.

mais, en mettant le système en dérivation sur un mégohm, la conductibilité de celui-ci n'a pas varié du $\frac{1}{80000}$ de sa valeur. La résistance d'isolement est donc supérieure à 80 milliards d'ohms. C'est plus qu'il n'en fallait pour les mesures, car, d'après l'ordre de succession des contacts, l'isolement n'est nécessaire que pendant la décharge du collecteur à travers les 7000 ohms du galvanomètre, c'est-à-dire à travers une résistance au moins 10 millions de fois plus faible. Aucune fraction sensible du courant de décharge ne peut dès lors traverser le ruban de verre, malgré la grande self-induction du galvanomètre.

Toutes les dimensions linéaires du condensateur ont été mesurées avec une bonne machine à diviser, que l'on a préalablement étalonnée en mesurant avec la machine les décimètres successifs d'un mètre étalon. On a trouvé que le pas était très régulier pour la partie médiane de la vis; et comme les pointés ont été faits avec une précision de 2 ou 3 μ, on peut considérer le pas de vis comme connu en chaque point à environ $\frac{1}{50000}$.

Le mètre étalon employé était le *mètre normal* du Bureau international des Poids et Mesures, que M. Benoît, directeur du Bureau, avait bien voulu mettre à ma disposition. M. Benoît eut même l'obligeance de me prêter son précieux concours pour l'exécution des mesures d'étalonnement; je suis heureux de pouvoir lui adresser ici tous mes remerciements.

Le diamètre du collecteur a été mesuré dans 4 azimuts à 45°, en pointant aussi exactement que possible le milieu du sillon isolant. Les pointés ont pu se faire à 4 ou 5 microns près. On a trouvé, pour les 4 diamètres (mesures faites à 19°,2C. et réduites à 20°C.) :

21^{cm},8198,
21^{cm},8190,
21^{cm},8185,
21^{cm},8179.

On a considéré le collecteur comme parfaitement circulaire, ayant d'ailleurs un diamètre égal à la moyenne des quatre nombres ci-dessus :

$$21^{cm},8188,$$

ce qui correspond à une surface de

$$373^{cmq},898,$$

et j'estime que ces mesures font connaître la valeur de la surface avec une précision voisine de $\frac{1}{20\,000}$.

Il était plus délicat de mesurer exactement la distance des armatures et c'était peut-être la partie la plus difficile de tout notre travail.

Le problème à résoudre était celui-ci. Déterminer, à un micron près, la distance moyenne des deux surfaces conductrices, cette détermination devant se faire sur l'appareil en place, au moment même de chaque mesure définitive.

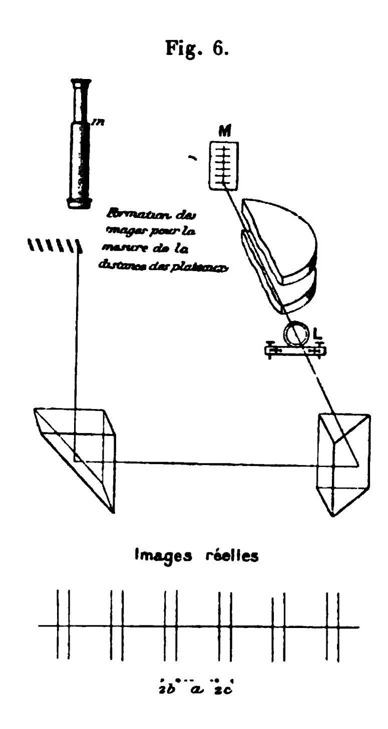
Voici la solution adoptée :

Vis-à-vis de l'intervalle des deux plateaux, on a placé une lame de verre portant une graduation très délicatement gravée et, par des procédés de réglage faciles à imaginer, son plan a été rendu perpendiculaire à celui des plateaux, et ses traits ont été placés parallèlement à cette direction. Ce réglage peut se faire avec une grande précision, qui n'est d'ailleurs pas nécessaire, l'écart qui peut subsister ne produisant qu'une erreur du second ordre sur les mesures.

Les disques argentés constituent d'excellents miroirs plans qui donnent une série d'images du micromètre. Les rayons lumineux, recueillis par une lentille achromatique L (*fig.* 6), sont renvoyés par deux prismes à réflexion totale (beaux prismes de quartz de 65^{mm} d'arête) le long de la machine à diviser où ils vont former des

images réelles. Un microscope à réticule porté par le chariot de la machine, et qui donne le micron, permet de pointer ces images et d'en mesurer les distances (¹).

Fig. 6.



Et tout cela est collé à l'arcanson sur des supports massifs en chêne ou en fonte, fixés au sol et alourdis encore par des gros blocs de ciment.

La distance δ de deux traits consécutifs du micromètre est un peu inférieure à l'écartement e des plateaux ; elle en diffère d'une fraction voisine de $\frac{1}{5}$. C'est en réalité cette *fraction* seule, que l'on mesure avec la machine à

(¹) On a évité toute aberration chromatique dans l'ensemble des réfractions en n'opérant jamais qu'en lumière monochromatique (lampe à incandescence et verre rouge).

diviser, et le grossissement, voisin de $\frac{4}{3}$, du système formé par la lentille et les prismes, s'élimine ainsi de lui-même.

On mesure donc sur les images réelles les distances $2b$, $2c$ et a (image de l'intervalle δ des traits du micromètre), et l'on a, pour l'écartement des plateaux,

$$e = \delta\left(1 + \frac{b+c}{a}\right);$$

on opère de même sur les images successives et l'on prend la moyenne.

Ce procédé optique tient compte d'une flexion des disques, flexion toujours *possible,* bien qu'une étude préalable au sphéromètre ait montré qu'elle était insensible; on tient compte aussi des déformations d'ensemble que causent les variations de température.

La méthode comporte un contrôle précis de la bonne exécution des surfaces planes : la *netteté* d'une surface réfléchissante est, en effet, deux fois plus grande que la *netteté* des images qu'elle produit. Et comme les images réelles, amplifiées encore par le grossissement de la lentille L, étaient pointées chacune à 1 ou 2 microns près, c'est, en définitive, à moins de 1 micron que se réduit l'incertitude sur la distance mesurée.

L'écartement des plateaux étant de 7^{mm}, c'est une erreur possible de $\frac{1}{7000}$ au plus. Mais porterait-on même du simple au double, l'erreur ainsi commise sur e, cela ne ferait jamais sur v qu'une erreur du $\frac{1}{7000}$, car il faut se rappeler que c'est v^2 que l'on mesure. Une partie de cette erreur pourra même disparaître dans les moyennes, puisque la détermination de l'épaisseur e est faite pour chaque série d'expériences.

Notons, enfin, que la surface que nous faisons intervenir est la *surface optique moyenne* des plateaux, qu'il y a tout lieu de considérer comme identique à leur *surface électrique moyenne,* celle qu'il aurait fallu envisager.

J'ai pu constater que, d'un jour à l'autre, et surtout après chaque démontage du condensateur, la distance des armatures pouvait varier de plusieurs microns; c'est assez dire qu'il serait tout à fait illusoire de la confondre avec l'épaisseur des lames de quartz qui séparent les deux plateaux.

Voici maintenant quelques nombres à l'appui de ce qui précède.

La distance des traits extrêmes du micromètre sur verre, mesurée à plusieurs reprises *au micron sûr* avec la machine à diviser, pour la température de 20° environ à laquelle était toujours le condensateur, est, en microns,

$$5710^{\mu},0.$$

Le Tableau suivant donne les lectures du tambour de la machine à diviser pour deux déterminations de *e*, faites coup sur coup (expérience du 30 avril).

Tous les pointés se font en éclairant le micromètre en lumière rouge et par transparence, afin que les traits apparaissent en noir sur fond lumineux.

(Le tambour de la machine à diviser porte 400 divisions; le pas est de $\frac{1}{2}$ millimètre).

	Première mesure.	Seconde mesure.
	tours div	tours div
Réflexions sur l'armature inférieure.	0. 30	0. 32
	3.158	3.161
	18.291	18.296
Le micromètre vu directement......	22.126	22.129
	37.234	37.237
Réflexions sur l'armature supérieure.	40.362	40.367
	56. 91	56. 94
	59.327	59.329
Valeur correspondante de *e* en microns..........................	$6998^{\mu},3$	$6998^{\mu},3$

L'examen de ces nombres témoigne d'une sphéricité

sensible des plateaux argentés; elle correspond à un peu plus d'un micron pour la partie centrale, comme l'avait indiqué l'examen des franges d'interférences. La manière même dont est obtenue l'épaisseur moyenne fait que l'on tient compte, dans une large mesure, de cette petite imperfection des plans.

Avec la largeur attribuée à l'anneau de garde, $6^{cm},5$, et grâce à l'existence de l'argenture postérieure du disque de verre, la protection du collecteur est complète; la correction due à l'influence des bords, calculée pour une épaisseur de la lame d'air supposée égale à 1^{cm}, tombe au-dessous du $\frac{1}{50000}$: on n'en tiendra pas compte. On aura encore une précision bien suffisante en substituant, comme on l'a fait, au rayon du collecteur, ce même rayon augmenté de la demi-largeur du sillon isolant, puisque cette largeur n'est qu'environ la $\frac{1}{2200}$ partie du diamètre du collecteur, tout en n'étant que la $\frac{1}{70}$ partie de la distance des armatures.

Aussi, pour chaque valeur de la distance e des plateaux, a-t-on pu prendre pour la capacité, en unités électrostatiques, l'expression théorique

$$c = \frac{S}{4\pi e}$$

sans faire aucune correction, S étant la surface utile du collecteur

$$S = 373^{cmq},898 \text{ à } 20^\circ.$$

LE COMMUTATEUR.

La méthode exige un commutateur, fonctionnant d'une manière régulière, chargeant le condensateur et le déchargeant ensuite dans le galvanomètre.

Je n'ai pas employé de diapason entretenu électriquement.

Outre que la complexité des communications à établir

eût nécessité deux appareils rigoureusement synchrones, ce qui pourtant n'eût pas été une difficulté insurmontable, j'ai craint qu'avec des instruments aussi délicats on ne pût pas avoir une entière confiance dans la fixité de la période et dans la qualité des contacts.

Après avoir inutilement essayé des appareils à bascule qui cessaient de bien fonctionner dès la vitesse de cinq périodes par seconde, j'ai adopté un commutateur tournant analogue à celui de J.-J. Thomson. L'ordre de succession des contacts est alors absolument certain, et l'on peut donner à la rotation une régularité qui, pendant la durée d'une mesure, soit comparable à celle des diapasons entretenus électriquement.

Pour atténuer, autant que possible, les déperditions dans le condensateur et les influences électriques étrangères, il convient de laisser constamment au sol le système de garde et d'établir les communications dans l'ordre suivant :

Tout le condensateur étant au sol :

1° L'INDUCTEUR est mis en communication avec la pile de charge; le collecteur, qui communique directement au sol, se charge par influence.

2° LE COLLECTEUR est mis en communication avec le sol, non plus directement, mais par l'intermédiaire du galvanomètre; il reste chargé.

3° L'INDUCTEUR, immédiatement après, est mis au sol; le collecteur se décharge dans le galvanomètre.

4° Le COLLECTEUR est mis directement au sol.

1° *bis*. L'INDUCTEUR, immédiatement après, est mis en communication avec la pile de charge, etc., etc.

De cette manière, le système de garde est au même potentiel que le collecteur; celui-ci n'est jamais isolé avec sa charge; on donne aux périodes de charge et de décharge la plus grande durée possible; le sol et les conducteurs voisins, enfin, sont sans aucune action.

Monté directement sur l'axe d'une machine Gramme d'un cheval ([1]) un cylindre d'ébonite porte deux bagues en laiton qui tournent devant un système de six frotteurs; elles sont en connexion métallique permanente, l'une avec le collecteur, l'autre avec l'inducteur et établissent les communications voulues en temps opportun.

La pièce d'ébonite est creusée d'un profond sillon afin de bien séparer les deux bagues métalliques et d'en assurer l'isolement. Cet isolement, contrôlé avec le mégohm, comme pour le condensateur, a été trouvé satisfaisant.

Un écran conducteur au sol, qui pénètre dans le sillon sans toucher aux pièces mobiles, protège l'une des bagues contre l'influence électrique de l'autre.

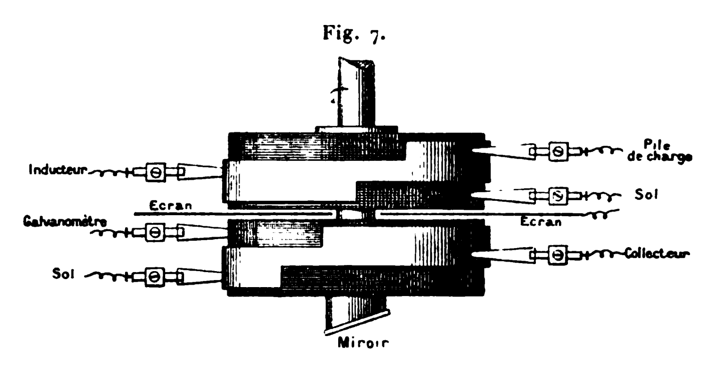
Les deux anneaux de laiton, montés à force et chevillés sur le cylindre d'ébonite, sont en relief de 2^{mm} à 3^{mm}. Les frotteurs, qui les effleurent, ne viennent donc jamais toucher cette ébonite : on en voit sans peine tous les avantages. On a tourné et poli ces deux bagues sur place, la dynamo servant à la fois de tour et de moteur.

La *fig.* 7 montre tout cela en projection horizontale; la position du commutateur correspond au début de la période de charge. On y a joint (*fig.* 8) le profil d'un frotteur. C'est un ressort de laiton battu tout à fait flexible (longueur 6^{cm}, largeur à l'extrémité 5^{mm}, épaisseur $0^{mm},15$) qu'un contre-ressort plus robuste (épaisseur $0^{mm},5$) empêche de vibrer dans son ensemble; l'amortissement est achevé par un étouffoir en caoutchouc, simple fragment

([1]) Cette machine m'a été fort obligeamment prêtée par M. Hippolyte Fontaine, directeur de la Société Gramme. C'est un moteur, type cylindrique, qui avait déjà servi aux expériences de M. Miculescu sur l'équivalent mécanique de la chaleur et qui avait, alors, été soigneusement équilibré. J'ai profité de ce réglage et, après une mise en état des coussinets, la machine a fonctionné très régulièrement sans faire trépider la grande table de chêne sur laquelle on l'avait fortement boulonnée, et cela malgré les 2000 tours à la minute qu'on lui demandait.

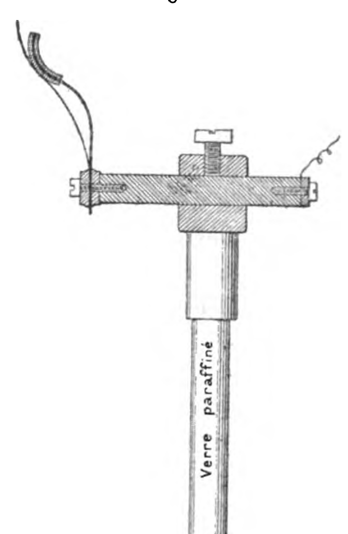
de tube qui coiffe le contre-ressort. A chaque tour du commutateur, l'anneau mobile vient frôler tangentiellement

Fig. 7.



l'extrémité du ressort, le faisant fléchir d'une fraction de millimètre, et le contact est établi sans frottement sensi-

Fig. 8.



ble. Une glissière et des vis de serrage servent au réglage du frotteur; une colonne de verre paraffiné à chaud

(longueur 15^{cm}, diamètre $1^{cm},4$) le supporte et lui procure un isolement pratiquement parfait.

On peut toujours craindre que le commutateur ne soit une source d'erreurs systématiques.

Il se pourrait qu'en raison du voisinage immédiat de la dynamo des phénomènes d'induction se produisent dans les conducteurs mobiles et que, le frottement de l'air intervenant encore, le condensateur acquière une charge parasite. L'expérience a prouvé qu'il n'en était rien. Après avoir, en effet, supprimé la pile de charge et à peu près quadruplé la capacité du condensateur en réduisant son épaisseur à 2^{mm}, on a fait fonctionner le commutateur à toute vitesse (50 tours à la seconde) et l'on n'a constaté aucun courant de décharge appréciable. Il faut observer d'ailleurs que ces effets, qui doivent sans aucun doute exister, quoique très faibles, s'élimineront d'eux-mêmes dans les mesures, puisque l'on opère non par équilibre simple, mais par renversement du courant principal.

Un inconvénient plus sérieux est dû à la capacité du commutateur et du fil qui le relie au plateau collecteur. Pendant la période de charge, ce fil et la bague mobile correspondante subissent l'influence électrostatique de ceux des conducteurs qui communiquent avec la pile, et l'électricité ainsi induite s'ajoutera, pendant la période de décharge, à l'électricité du condensateur. Il fallait atténuer ces influences : c'est à cela que sert l'écran au sol, situé entre les deux anneaux du commutateur; c'est encore à cela que sert un tube de verre, garni extérieurement de papier d'étain au sol, qui entoure, sans le toucher, le fil en question et le protège jusqu'au voisinage immédiat du condensateur.

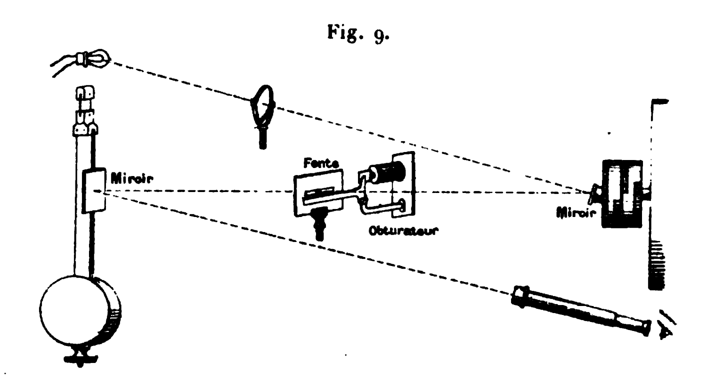
La capacité parasite n'a pas pu être réduite à moins de $\frac{6}{10}$ d'unité électrostatique (capacité d'une sphère isolée de 6^{mm} de rayon), alors que la capacité du condensateur

est de l'ordre de 50 de ces unités. Nous avons vu plus haut, à propos de la formule générale, comment on fait la correction. Mais il faut faire une remarque importante : c'est que la mesure électromagnétique de la petite capacité parasite se fait avec plus de précision *absolue* que la mesure principale, les inévitables variations de vitesse n'ayant ici aucune influence ; en sorte que l'erreur relative que cette correction peut entraîner sur le résultat définitif est notablement inférieure aux erreurs accidentelles qui resteraient possibles, alors même que toute capacité étrangère serait rigoureusement supprimée.

C'est en faisant appel à la méthode stroboscopique que l'on a pu régulariser et mesurer exactement la vitesse de rotation du commutateur.

Le dispositif adopté dérive de celui que M. Lippmann a proposé, il y a quelques années, pour la comparaison directe de deux pendules. La représentation schématique en est donnée par la *fig.* 9. Une fente horizontale est

Fig. 9.



éclairée un instant à chaque tour du commutateur au moyen d'un miroir oblique qui tourne avec lui ; ces éclairs, réfléchis par un miroir plan fixé au pendule d'une petite

horloge ([1]), sont observés à l'aide d'une lunette au point sur la fente. Lorsque le pendule oscille, les images de la fente se multiplient, et, à chaque seconde ([2]), on en voit deux ou trois dans le champ. Ces images resteront immobiles si le commutateur fait un nombre entier de tours pendant une oscillation double du pendule. C'est cette immobilité qu'il faut atteindre.

Un aide observera donc constamment la marche des images et ralentira le mouvement de la machine, pour les obtenir et les conserver immobiles; il lui suffira d'appuyer légèrement les doigts sur l'axe, et le frottement de ce frein si simple, qu'il pourra modifier à son gré, lui permettra de régler exactement la vitesse. L'observation est facilitée en éclairant le champ de la lunette par une lampe placée excentriquement.

Le courant très constant qui actionne le moteur est fourni par une batterie de grands accumulateurs; on leur prend à peu près 2 ampères sous une force électromotrice de 25 volts. On règle tout d'abord l'intensité du courant de manière à avoir une vitesse supérieure d'environ $\frac{1}{200}$ à celle que l'on cherche, on voit alors les images remonter doucement dans le champ : on les arrête en agissant sur l'axe.

([1]) Petite horloge à poids, battant la demi-seconde, marchant une heure, pourvue d'un contact électrique fonctionnant à chaque seconde. Elle appartient au Collège de France et a servi autrefois à Regnault.

([2]) C'est en réalité toutes les demi-secondes que l'on devrait voir les images, à l'aller et au retour du pendule; mais l'observation serait alors pénible, les deux systèmes d'images semblant toujours se déplacer en sens inverse. Aussi en supprime-t-on la moitié. Un pendule auxiliaire battant aussi la demi-seconde est entretenu par l'horloge avec une différence de phase d'un quart d'oscillation, et ce pendule à son tour commande électriquement un obturateur qui masque la fente pendant une demi-seconde à chaque oscillation du pendule.

J'ai été très utilement aidé pour cette installation, ainsi que pour une partie des mesures, par M. G. Hodin; j'ai grand plaisir à lui en exprimer mes affectueux remerciements.

Il est bien certain que l'on n'arrive pas à une régularité absolue, et les images de la fente se déplacent toujours un peu. Leur oscillation ne dépasse pas, en quatre ou cinq secondes, le $\frac{1}{20}$ de l'intervalle de deux images, ce qui correspond à $\frac{1}{20}$ de tour du commutateur; et, puisque en général on opère à une vingtaine de tours par seconde, c'est tout au plus une variation du $\frac{1}{2000}$ autour de la vitesse moyenne. C'est encore beaucoup, et plus, assurément, que ne donnerait un système vibrant; mais il me semble que cet inconvénient est racheté par la confiance que l'on peut avoir dans un organe purement mécanique pour établir les communications. Enfin, s'il est vrai que la vitesse varie, on connaît du moins rigoureusement la vitesse moyenne.

On ne peut donc répondre que du $\frac{1}{2000}$ sur la vitesse du commutateur; c'est principalement cela qui limite la précision des mesures et la concordance des expériences. On peut établir l'équilibre au galvanomètre avec une précision un peu supérieure. On emploie toujours, en effet, pour charger le condensateur, un nombre d'éléments suffisant pour qu'une variation de $\frac{1}{200}$ (1 ohm sur 200 ou 300) dans l'ajustement des résistances corresponde à un déplacement de cinq divisions de l'échelle lors du renversement du courant. Il serait plutôt nuisible de chercher une sensibilité supérieure, car on ne peut guère espérer établir l'équilibre avec plus de précision que n'est définie la vitesse même du commutateur. Les variations de vitesse de la dynamo causent, en outre, des variations du champ magnétique qui entraînent de petits déplacements du zéro atteignant une demi-division de l'échelle : le pointé se fait donc au quart de division.

Les résultats numériques des expériences sont strictement conformes aux affirmations qui précèdent. Que l'on veuille bien se reporter aux Tableaux qui sont donnés à la fin de ce Mémoire, on y verra qu'en général les valeurs

de v, faisant partie d'une même série, ne diffèrent pas de la moyenne correspondante de plus de $\frac{1}{3000}$.

On arrive à la valeur de v au moyen des déterminations électriques lorsqu'on connaît la vitesse de rotation du commutateur. Mais le problème peut être renversé, et si l'on considère alors v comme connu, le dispositif électrique conduit à la mesure absolue de la vitesse de rotation. On a tout au moins les valeurs relatives des vitesses en laissant indéterminée la valeur de v.

Donnons un exemple.

La première colonne du Tableau ci-dessous donne les valeurs de

$$\frac{A}{A + \frac{G_1(B+C)}{G_1+B+C}},$$

qui doivent être proportionnelles aux vitesses. La seconde colonne donne le nombre entier qui résulte de la mesure stroboscopique, et la troisième colonne donne le rapport des nombres des deux premières colonnes, qui devrait être constant :

Expérience du 27 avril 1892.

Vitesses (unités arbitraires).		
Méthode électrique.	Méthode stroboscopique.	Rapports.
0,044691	18	0,0024828
0,047171	19	0,0024827
0,062113	25	0,0024845.

Dans le Mémoire que nous avons déjà cité, M. G. Lippmann (1) indiquait comment le dispositif employé peut conduire à des déterminations absolues de vitesses, ainsi que nous le disions tout à l'heure; et l'auteur observait

(1) G. Lippmann, *Journal de Physique*, p. 261; 1887.

aussi que l'appareil, employé comme *chronoscope des variations,* était susceptible d'une sensibilité pour ainsi dire illimitée. Nous avons pu, en effet, constater nous-mêmes que l'observateur placé au galvanomètre suivait très exactement les variations de vitesse; il a suffi de renforcer la pile de charge et d'augmenter la capacité du condensateur pour rendre nettement sensibles des variations de l'ordre du $\frac{1}{100\,000}$.

Il restait à déterminer la valeur absolue de la période et, pour cela, deux choses étaient à connaître : le nombre entier de tours que fait le commutateur pendant une oscillation du pendule, et la durée absolue de cette oscillation.

Pour ne pas avoir à craindre une charge ou une décharge incomplète du condensateur, on n'a pas dépassé quarante périodes par seconde. Il n'y a dès lors aucune difficulté à connaître ce nombre entier, soit qu'on le calcule en adoptant provisoirement une valeur approchée de v, 3.10^{10}, soit que l'on cherche les valeurs qui rendent comparables les résultats d'une même série. La réduction en fraction continue du rapport des vitesses, telles que l'appareil les mesure en unités quelconques, permet d'arriver rapidement au résultat. Dans l'expérience du 27 avril, que nous rapportons plus haut, le rapport des vitesses $\frac{0,062113}{0,047171}$ a pour premières réduites

$$1, \quad \frac{4}{3}, \quad \frac{25}{19};$$

25 et 19 sont les entiers cherchés.

La valeur absolue de l'oscillation du pendule s'obtient par comparaison avec une horloge astronomique ([1]) pourvue d'un contact électrique permettant de transmettre la

---

([1]) Horloge construite par Winnerl. Le contact électrique a été récemment installé par A. Fénon : c'est un double ressort très léger que

seconde. Cette horloge avait été réglée sur le temps solaire moyen en prenant l'heure à plusieurs reprises, par téléphone, à l'Observatoire de Paris : sa *marche* ne dépasse pas une à deux secondes par jour, la durée de l'oscillation de son pendule est donc l'étalon C.G.S. de temps à moins de $\frac{1}{45000}$.

Les secondes des deux horloges s'enregistrent dans un chronographe à deux plumes-siphons, appareil intermédiaire entre un double récepteur Morse et un double siphon recorder, dont le mouvement d'horlogerie déroule 1^{cm} de papier par seconde (1).

L'enregistrement se fait avant et après chaque expérience, il dure de trois à cinq minutes, et l'on relève ultérieurement les indications de l'appareil avec une lunette à réticule. Comme on peut avoir dans les pointés à peu près le $\frac{1^{mm}}{100}$, c'est-à-dire le millième de seconde, c'est-à plus du $\frac{1}{100.000}$ que l'on détermine le rapport des périodes. Sa variation, pendant la durée d'une expérience, ne portait bien que sur le chiffre des cent-millièmes.

Voici, par exemple, les mesures du 30 avril 1892 :

		Horloge de Regnault.	Horloge astronomique.	Période de l'horloge de Regnault.
		s	s	s
1er enregistrem. (3h 10m).	1re coïncidence	2,3	2,3	1,03711
	9e »	217,9	225,9	
2e enregistrem. (3h 52m).	1re coïncidence	2,1	2,1	1,03715
	12e »	298,2	309,2	

On a, pour ce jour-là, adopté la moyenne $1^s,03713$.

---

le pendule abaisse d'une fraction de millimètre chaque fois qu'il passe dans la verticale.

La période est la durée d'une oscillation double : en fait, notre unité de temps est donc *deux secondes*.

(1) Ce chronographe à deux plumes-siphons est un instrument de précision construit par A. Fénon.

LES RÉSISTANCES.

Je me suis servi de quatre boîtes de résistances :

La résistance D (voir *fig.* 3) est un mégohm (Carpentier, n° 2924-2), appartenant au laboratoire d'enseignement de la Sorbonne, et que M. Bouty a eu l'obligeance de me prêter pour ces expériences.

C est pris sur une boîte linéaire (Carpentier, n° 1047-10), valeur nominale 502^{ω}.

B et A, les éléments principaux de la mesure, font partie d'un pont à décades (Carpentier, n° 1486-8), prolongé par une décade de dixièmes d'ohms (Carpentier, n° 3982-1). B a pour valeur nominale 19000^{ω}, A varie de 200^{ω} à 400^{ω}; et l'on apprécie le $\frac{1}{2}$ dixième d'ohm sur A.

Le mégohm D est mesuré pour chaque expérience : aussi le conserve-t-on simplement dans la caisse en bois qui sert à son transport; les fils y pénètrent par deux petits tubes de paraffine.

Quant aux autres boîtes de résistances, leur étalonnement en valeurs relatives est fait une fois pour toutes, et il convient de les soustraire autant que possible aux variations de température. On les a donc placées au fond d'une caisse faite en planches de sapin de 1^{cm} et profonde de 35^{cm}. La caisse est doublée intérieurement d'une feuille de laiton et garnie à l'extérieur d'une épaisse couche de feutre et de drap. On la ferme par un couvercle également doublé de laiton, et, pour manœuvrer les chevilles, on soulève un volet qui, au repos, masque une fenêtre percée dans le couvercle. La variation diurne de la température à l'intérieur de la caisse est inférieure à 1°. Un cristallisoir contenant de l'acide sulfurique dessèche l'atmosphère. Les fils conducteurs passent dans des tubes de paraffine qui traversent les parois.

Il y avait lieu de craindre des forces électromotrices thermo-électriques dans toutes lès parties utiles du circuit où la force électromotrice principale tombe au-dessous du volt. Aussi, pour ces portions du circuit, toutes les communications sont-elles établies au moyen de fils d'un même laiton (les bornes des appareils étant en laiton) et les contacts de ces fils se font au mercure dans des tubes de verre, toujours groupés par paire, pour l'égalisation des températures. Aucun effet thermo-électrique n'est alors sensible au galvanomètre.

Tous les fils de communication sont rigoureusement isolés par le moyen de supports en paraffine ou de supports Mascart.

On a négligé la résistance de ces fils devant les résistances principales; et, pour rendre cette approximation légitime, on a eu soin de toujours faire en sorte que les résistances négligées fussent inférieures à $\frac{1}{200000}$ des résistances utiles.

A chaque mesure on a comparé toutes les résistances à l'ohm légal par l'intermédiaire du pont à décades.

Le mégohm D (*fig*. 3) n'entre dans les formules (*voir* p. 485) que par son rapport $\frac{D}{C}$ à la résistance C de 502^{ω}. C'est ce rapport que l'on détermine par la méthode du pont de Wheatstone.

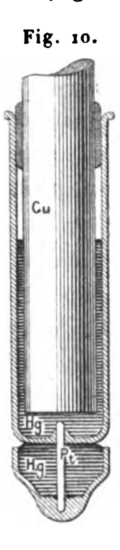
La résistance C n'entre plus alors que par le terme $B + C$, et comme B est quelques 38 fois supérieur à C, il suffit d'introduire dans ces termes une valeur de C exacte au $\frac{1}{2000}$: on a pris la mesure qui avait été faite une fois pour toutes, toujours avec le pont à décades n° 1486-8.

La résistance G_1 du galvanomètre sera, elle aussi, évaluée en fonction de l'unité moyenne du pont à décades n° 1486-8, et pour avoir toutes les résistances en ohms vrais il n'y a plus qu'à comparer l'ohm vrai et cette unité moyenne.

C'est pour y arriver qu'à chaque expérience on s'est

servi du pont pour mesurer un ohm étalon. On a pris toutes les précautions, maintenant classiques, que nécessite cette mesure : les communications sont établies par de grosses barres de cuivre (12^{mm} de diamètre) qui pénètrent dans les flacons de l'ohm au moyen des contacts Benoît, représentés par la *fig.* 10, qui suppriment les

Fig. 10.



forces électromotrices parasites. La résistance des barres et des contacts est prise à part en remplaçant l'ohm étalon par une éprouvette pleine de mercure où plongent à la fois les deux contacts. On a pu constater alors que la protection de la boîte à décades était suffisante, car la valeur de son unité moyenne ne variait jamais que de quelques dix-millièmes.

L'étalon employé est l'ohm n° 53 que le Bureau international des Poids et Mesures avait étudié pour le laboratoire de l'École Normale. Voici le certificat qui nous a été fourni :

« L'étalon secondaire de résistance, en verre et mercure, Benoît n° 53, a été comparé par M. de Nerville, en août, septembre et octobre 1890, avec les étalons princi-

paux du Bureau international des Poids et Mesures, comparés eux-mêmes avec les étalons prototypes du Ministère des Postes et Télégraphes. Sa valeur était, à cette date, à la température de la glace fondante, de 0,999357 ohms légaux. »

Nous avons simplement adopté cette valeur. La correction de température a été faite au moyen de la formule

$$R = R_0(1 + 0,0008649t + 0,00000112t)$$

de MM. Mascart, de Nerville et Benoît; la température est donnée par un thermomètre étalon (Tonnelot, n° 4259), plongeant dans l'eau du vase qui renferme l'ohm. Les variations de température de l'ohm sont réduites par l'emploi d'une couche protectrice de feutre disposée autour de ce vase.

On a enfin ramené toutes les mesures de résistances à l'ohm vrai en *admettant* que cet ohm vrai est de $106^{cm},25$ de mercure :

$$\text{ohm légal} = \frac{106}{106,25} \text{ ohm vrai.}$$

Dans ces mesures, le galvanomètre employé est celui-là même qui sert à l'expérience principale; on dispose seulement les fils conducteurs de manière que les deux paires de bobines se fassent suite dans le circuit.

Le courant nécessaire aux mesures de résistances est fourni par un seul élément Leclanché; des résistances auxiliaires réduisent ce courant pour qu'aucun échauffement des résistances ne soit à craindre et le galvanomètre reste assez sensible pour que la mesure d'une résistance se fasse encore au $\frac{1}{50000}$.

Il est à peine besoin de dire que le pont à décades (n° 1486-8), auquel sont rapportées toutes les mesures, a été soigneusement étalonné. Les rapports mutuels des résistances en ont été déterminés au delà du $\frac{1}{20000}$, mais l'inégalité des coefficients de variation avec la température

ne permet pas de répondre de plus du $\frac{1}{10000}$. Il en résulte que les mesures de résistances dont nous parlions tout à l'heure, quoique comportant une sensibilité du $\frac{1}{50000}$, n'atteignent, en réalité, que la précision, d'ailleurs suffisante, du $\frac{1}{10000}$.

LE GALVANOMÈTRE.

C'est un Thomson à deux paires de bobines, construit par Carpentier; il est à fil fin et sa résistance totale est d'environ 13000^{ω}.

Le fil du galvanomètre est en cuivre; sa résistance est donc très sensible aux variations de température et il a fallu le protéger. Outre la cloche de verre cylindrique ordinaire, on a employé une cage en laiton de 1^{mm}, qui enveloppe complètement le galvanomètre et n'est percée que des ouvertures strictement nécessaires pour le passage de la lumière et des quatre fils conducteurs. De l'acide sulfurique dessèche l'air dans les deux enceintes. Le tout est placé dans un angle obscur de la salle et repose, par trois épaisses plaques de caoutchouc, sur une console fixée à l'un des murs principaux du bâtiment. De l'autre côté du mur sont des jardins et l'on est assez loin des rues pour que l'aiguille reste bien immobile tant que le temps n'est pas orageux.

On opère par réflexion; le miroir du galvanomètre est concave et a 1^{m} de rayon. Il donne une image réelle d'une échelle horizontale sur verre dépoli, graduée en quarts de millimètre : on observe cette image avec un viseur à réticule. Échelle et viseur sont à environ 1^{m} du galvanomètre; le grossissement du système optique est voisin de 15, et la lecture du quart de division est tout à fait facile.

En réduisant le champ magnétique avec l'aimant mobile, on a donné une durée de vingt-huit secondes à l'oscillation du système astatique suspendu par un fil de coton long de 6^{cm}. Dans ces conditions, un déplacement d'un

quart de division de l'échelle correspond à un courant d'à peu près un quarante-milliardième d'ampère, c'est-à-dire une variation de l'ordre du microvolt, pour la force électromotrice aux bornes du galvanomètre.

Le galvanomètre est, d'après cela, sensible aux forces thermo-électriques; aussi ne communique-t-il aux autres appareils que par des fils de laiton.

Une lampe à incandescence de quelques bougies éclaire l'échelle, et son action sur le galvanomètre est annulée par une bobine compensatrice que parcourt le même courant. Disons enfin que l'observateur a sous la main les touches d'un amortisseur électrique double avec lequel il arrête, en quelques secondes, les oscillations de l'aiguille.

Lorsque le galvanomètre sert comme différentiel, la paire de bobines supérieure forme le circuit G_2, la paire inférieure forme l'autre, G_1. On a ainsi deux circuits bien indépendants, un appareil bien symétrique et bien défini, et il n'y a d'ailleurs pas lieu de craindre une torsion du système mobile : le couple qui agit est trop faible.

Il est nécessaire de connaître, pour chaque expérience, le coefficient k du galvanomètre et la résistance G_1 des bobines inférieures.

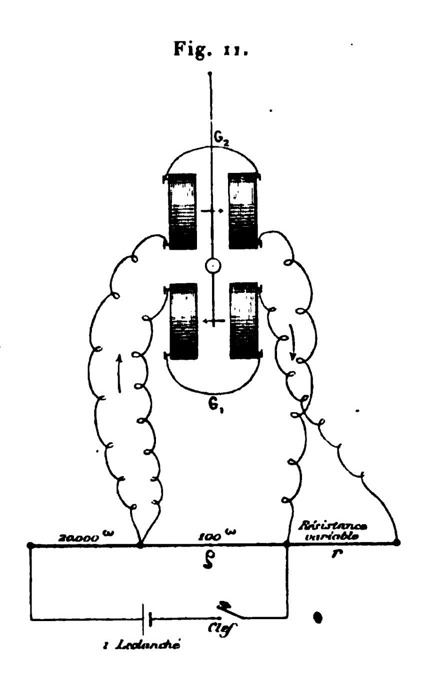
On détermine k en quelque minutes par le procédé que représente la *fig.* 11. Les circuits G_1 et G_2 sont tous deux en dérivation sur une centaine d'ohms, ρ, que traverse le courant d'un Leclanché, convenablement réduit par une résistance auxiliaire de 20.000^{ω}. Le galvanomètre est disposé en différentiel, et l'on modifie la résistance variable r, que l'on a ajoutée à G_1, de manière que l'aiguille reste immobile lorsque l'on ferme le circuit du Leclanché.

Il est clair que, ce réglage atteint, le coefficient du galvanomètre est

$$k = \frac{G_2}{G_1 + r}.$$

A vrai dire, cette valeur est seulement exacte pour les intensités actuelles des courants. On peut toutefois conserver sans modification le résultat obtenu, qui est, pratiquement, constant. On a fait, en effet, varier ces intensités en modifiant ρ et l'équilibre a persisté; il a fallu

Fig. 11.



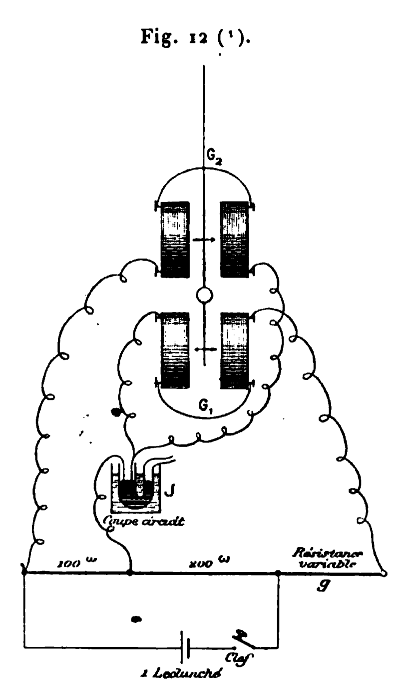
faire monter la force électromotrice aux bornes du galvanomètre à $\frac{1}{3}$ de volt pour changer k de $\frac{1}{10000}$; ce coefficient peut donc être considéré comme une constante pour les courants au moins cent fois plus faibles, que l'on emploie, tant dans l'expérience principale, que dans la mesure de k. La précision de cette mesure est de $\frac{1}{20000}$.

La formule donnant k nous montre que c'est non seulement G_1, mais aussi G_2 qu'il faut connaître.

Le dispositif adopté pour la mesure de ces deux résis-

tances est donné par la *fig.* 12. Deux branches consécutives d'un pont de Wheatstone sont précisément G_1 et G_2, les branches opposées étant 200^{ω} et 100^{ω} (leur rapport

Fig. 12 [1].



est exactement 1,99688). On ajoute à G_1 une résistance variable g_1 pour conserver l'équilibre du pont quand on ferme le circuit en J. On a alors

$$G_1 + g_1 = 1,99688\,G_2.$$

On répète l'expérience en permutant les résistances G_1 et G_2; g_1 devient g_2 et l'on écrit

$$G_2 + g_2 = 1,99688\,G_1,$$

équations qui donnent G_1 et G_2.

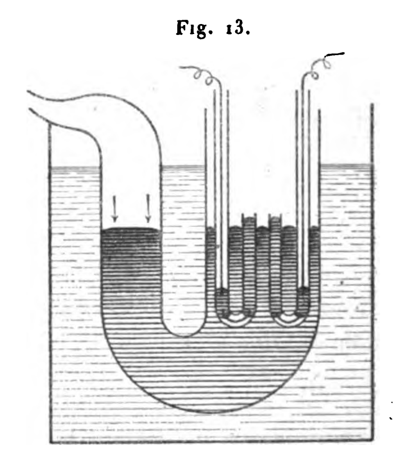
(1) Le circuit de Leclanché contient encore une résistance de 20000^{ω}.

On a soin de faire circuler le courant dans G_1 et G_2 comme pour un montage différentiel, et l'image de l'échelle ne sort pas du champ. On conserve cependant toute la sensibilité du galvanomètre; car, si le réglage est imparfait, la dérivation qui s'établit en J porte sur la totalité des courants de G_1 et G_2, et non sur leur différence. En fait, la sensibilité est du $\frac{1}{20000}$.

La force électromotrice aux bornes du galvanomètre n'est guère que $\frac{1}{100}$ de volt : il est donc de toute nécessité que le coupe-circuit J n'introduise aucune force thermo-électrique. On a employé, dans ce but, un appareil dont j'emprunte la description à un travail antérieur fait en collaboration avec M. Chassagny (1).

Les fils à réunir pénètrent dans les grandes branches de deux tubes en J contenant du mercure (*fig.* 13). Un fil de

Fig. 13.



platine, gros et court, soudé dans le verre, traverse la courbure du J et en fait communiquer les deux branches.

---

(1) Chassagny et Abraham, *Sur l'emploi des couples thermo-électriques* (*Annales de Chimie et de Physique*, 1892).

Ce système de tubes est à l'intérieur d'un tube en U, contenant aussi du mercure, et plongé dans un vase plein d'eau acidulée; une pression d'air ferme le circuit par déplacement du mercure. On s'est assuré que la communication s'établit sans introduire une force électromotrice atteignant le $\frac{1}{20}$ de microvolt.

La constante k, comme les résistances G_1 et G_2, changent d'un jour à l'autre. Les variations de k sont assez faibles et dépassent rarement le $\frac{1}{1000}$; G_1 et G_2, au contraire, peuvent varier de $\frac{1}{100}$; le rapport $\frac{G_2}{G_1}$ reste assez constant.

On a trouvé, par exemple,

Le 28 avril 1892.....	$G_1 = 6024^{\Omega},1$	$G_2 = 6766^{\Omega},1$	$\log k = 0,0191316$
Le 30 avril 1892.....	$G_1 = 6008^{\Omega},4$	$G_2 = 6748^{\Omega},2$	$\log k = 0,0191369$

G_1 et G_2 sont, comme on l'a dit, exprimées en fonction de l'unité moyenne Ω du pont à décades; les nombres ci-dessus sont comparables, parce que cette unité n'a pas sensiblement varié du 28 au 30 avril.

LES MESURES DÉFINITIVES.

Une expérience complète, avec toutes les mesures accessoires, dure près de deux heures, dont la moitié est employée à la partie principale : établir l'équilibre du différentiel pour les décharges périodiques du condensateur.

On commence par mettre en activité tout le dispositif, dynamo, pendules, lampes; et, quelques minutes après, on procède à un premier enregistrement du temps.

Ceci fait, on passe à l'expérience principale, que l'on ré ète trois fois, pour des vitesses variant du simple au double. Après chacune de ces mesures et pour la même vitesse, on fait la détermination des capacités parasites.

Aussitôt après, on enregistre à nouveau la seconde des deux horloges.

Sans rien arrêter, la dynamo et les lampes à incandescence continuant à fonctionner, on fait la détermination de k; la constante du différentiel que l'on a ainsi est bien celle qui convient à l'expérience principale, sans aucune altération du champ magnétique : on pourrait se tromper de $\frac{1}{5000}$ sur k si l'on arrêtait la dynamo.

C'est maintenant le tour des résistances : on mesure d'abord G_1 et G_2, puis l'ohm étalon, enfin le mégohm, et l'on en profite pour contrôler l'isolement du condensateur et du commutateur.

Entre temps, on a fait, à la machine à diviser, les pointés nécessaires pour déterminer la distance des armatures du condensateur.

Quand toutes les parties de l'appareil eurent été étudiées et définitivement installées, on put obtenir des séries concordantes. Ce furent d'abord les expériences I et II. Après ces mesures, on a démonté le commutateur, qui a été réglé à nouveau, et l'on a effectué la troisième série. Le galvanomètre, à son tour, a alors été visité : on a retiré et retourné les bobines, changé les fils de communication et déréglé l'horizontalité de manière à placer le système astatique aussi excentriquement que possible.

Pour la dernière série de mesures (série V) on a utilisé un autre condensateur, différant peu du nôtre et qui a été construit pour le laboratoire de M. Bouty. La sphéricité des disques est encore un peu plus faible que pour les nôtres, l'anneau de garde est plus large, le diamètre du disque collecteur est réduit à

$$19^{cm},8231 \text{ (à } 20^{\circ});$$

la largeur du sillon isolant est aussi plus petite : c'est

$$0^{cm},0080;$$

l'isolement a été contrôlé et trouvé aussi bon que pour le premier condensateur.

Ces dernières expériences ont été faites en doublant presque le voltage de la pile de charge : on s'est servi de 160 éléments Gouy.

Comme toutes ces séries de mesures étaient concordantes, on s'en est tenu là.

Nous donnons maintenant les résultats numériques des expériences.

Dans les Tableaux qui suivent, on a employé les notations suivantes :

n = le nombre de tours du commutateur pour une oscillation du pendule;
θ, θ' = la durée de cette oscillation en secondes;
A = la valeur de la résistance A (*fig.* 3), lorsqu'on équilibre le courant de décharge du condensateur;
A′ = la valeur de A lorsque le commutateur fonctionne à vide (capacités parasites);
k = la constante du galvanomètre;
G_1, G_2 = les résistances des deux circuits du galvanomètre;
t = la température de l'ohm étalon;
Ω = l'unité moyenne du pont à décades;
D = le mégohm (*fig.* 3);
C = la résistance fixe d'environ 502^{ω} (*fig.* 3);
B = la résistance fixe d'environ 19000^{ω} (*fig.* 3);
e = l'écartement des armatures du condensateur, exprimé en *microns*.

Toutes les résistances sont données corrigées d'après l'étalonnement du pont à décades.

SÉRIE I (27 avril 1892).

Mesures principales.

	n.	A.	A'.
		Ω	Ω
1°..........	18	215,24	4,01
2°..........	19	227,78	4,16
3°..........	25	304,71	5,50

$$\theta = 1^s,03747, \qquad \theta' = 1^s,03694 \text{ (}^1\text{)}.$$

Mesures accessoires.

$$\log k = 0,0190758,$$

$$G_1 = 6024^\Omega,1,$$

$$G_2 = 6766^\Omega,6,$$

$$t = 13°,63,$$

$$\log \frac{\Omega}{\text{ohm vrai}} = \bar{1},9998192,$$

$$\frac{D+C}{C} = 19974,3,$$

$$e = 7000^\mu,6.$$

Constantes.. $\left\{ \begin{array}{l} B = 18975^\Omega,2, \\ C = \quad 500^\Omega,8, \\ \text{ohm vrai} = 10^9 \text{ C.G.S.} = 106^{cm},25 \text{ de mercure.} \end{array} \right.$

Valeurs de v.

1°....................	**299,23**.10^8
2°....................	**299,20**.10^8
3°....................	**299,13**.10^8

(1) Un diaphragme, placé sur le miroir du pendule, était mal fixé : c'est ce qui a causé la variation de θ ; ce diaphragme est supprimé pour les séries suivantes.

Série II (28 avril 1892).

Mesures principales.

	n.	A.	A'.
		Ω	Ω
1°..........	20	240,47	4,30
2°..........	31	384,08	6,60
3°..........	37	465,36	7,95

$$\theta = 1^s,03713, \qquad \theta' = 1^s,03718.$$

Mesures accessoires.

$$\log k = 0,0191316, \qquad t = 13^\circ,85,$$

$$G_1 = 6024^\Omega,1, \qquad \log \frac{\Omega}{\text{ohm vrai}} = \bar{1},9996985,$$

$$G_2 = 6766^\Omega,1, \qquad \frac{D+C}{C} = 19979,3,$$

$$e = 6997^\mu,8.$$

Constantes.. $\left\{ \begin{array}{l} B = 18975^\Omega,2, \\ C = \quad 500^\Omega,8, \\ \text{ohm vrai} = 10^9\,\text{C.G.S.} = 106^{\text{cm}},25 \text{ de mercure.} \end{array} \right.$

Valeurs de v.

1°....................	**299,18**. 10^8
2°....................	**299,04**. 10^8
3°....................	**299,24**. 10^8

SÉRIE III (30 avril 1892).

Mesures principales.

	n.	A.	A'.
		Ω	Ω
1°..........	34	422,93	7,41
2°..........	27	329,23	5,86
3°..........	18	214,43	3,85

$$\theta = 1^s,03711, \qquad \theta' = 1^s,03715.$$

Mesures accessoires.

$$\log k = 0,0191369, \qquad t = 13°,17,$$

$$G_1 = 6008^{\Omega},4, \qquad \log \frac{\Omega}{\text{ohm vrai}} = \bar{1},9996761,$$

$$G_2 = 6748^{\Omega},2, \qquad \frac{D+C}{C} = 19977,8,$$

$$e = 6998^{\mu},3.$$

Constantes..
$$\begin{cases} B = 18975^{\Omega},2, \\ C = 500^{\Omega},8, \\ \text{ohm vrai} = 10^9\,\text{C.G.S.} = 106^{\text{cm}},25 \text{ de mercure.} \end{cases}$$

Valeurs de v.

1°....................	**299,29**. 10^8
2°....................	**299,44**. 10^8
3°....................	**299,35**. 10^8

Série IV (2 mai 1892).

Mesures principales.

	n.	A.	A'.
		Ω	Ω
1°..........	31	386,18	7,01
2°..........	19	228,88	4,29
3°..........	17	203,84	3,91

$$\theta = 1^s,03713, \qquad \theta' = 1^s,03707.$$

Mesures accessoires (¹).

$$\log k = 0,0180414, \qquad t = 12^\circ,98,$$

$$G_1 = 6073^\Omega,4, \qquad \log \frac{\Omega}{\text{ohm vrai}} = \bar{1},9995257,$$

$$G_2 = 6661^\Omega,2, \qquad \frac{D+C}{C} = 19981,8,$$

$$e = 6999^\mu,4.$$

Constantes.. $\left\{ \begin{array}{l} B = 18975^\Omega,2, \\ C = 500^\Omega,8, \\ \text{ohm vrai} = 10^9 \text{C.G.S.} = 106^{cm},25 \text{ de mercure.} \end{array} \right.$

Valeurs de v.

1°....................	**299,15**. 10^8
2°....................	**299,40**. 10^8
3°....................	**299,41**. 10^8

(¹) k, G_1, G_2 diffèrent notablement des valeurs antérieures en raison des modifications subies par le galvanomètre.

Série V (21 mai 1892).

Mesures principales.

	n.	A.	A.
		Ω	Ω
1°..........	27	277,81	6,40
2°..........	26	266,81	6,05

$\theta = 1^s,03763, \qquad \theta' = 1^s,03752$ (¹).

Mesures accessoires.

$\log k = 0,0182810,$

$G_1 = 6177^\Omega,9,$

$G_2 = 6776^\Omega,1,$

$t = 16^\circ,66,$

$\log \dfrac{\Omega}{\text{ohm vrai}} = 0,0002216,$

$\dfrac{D+C}{C} = 19976,0,$

$e = 7004^\mu,0.$

Constantes.. $\left\{ \begin{array}{l} B = 18975^\Omega,2, \\ C = 500^\Omega,8, \\ \text{ohm vrai} = 10^9\,\text{C.G.S.} = 106^{cm},25 \text{ de mercure.} \end{array} \right.$

Valeurs de v.

1°.................... **299,06**. 10^8

2°.................... **299,06**. 10^8

(¹) La longueur du pendule de l'horloge avait été changée.

Tableau général des déterminations de v.

27 avril	$299,23.10^8$
	299,20 »
	299,13 »
28 avril	299,18 »
	299,04 »
	299,24 »
30 avril	299,29 »
	299,44 »
	299,35 »
2 mai	299,15 »
	299,40 »
	299,41 »
21 mai	299,06 »
	299,06 »
Moyenne	**$299,2.10^8$**

RÉSUMÉ.

L'exposé de mes propres recherches sur la constante v est précédé d'une étude historique sur les mesures antérieures.

Il semble résulter de la discussion des expériences que la valeur généralement admise pour v,

$$v = 3.10^{10}\,\text{C.G.S.},$$

ne serait exacte qu'à quelques millièmes.

La plus grande difficulté est peut-être de connaître exactement la distance des armatures du condensateur employé, électromètre absolu ou condensateur proprement dit. Il y a lieu de craindre qu'il n'en ait souvent été fait qu'une évaluation trop faible conduisant à une valeur de v trop forte. Un isolement imparfait, comme une décharge incomplète des condensateurs, conduisent aussi à

trouver un v trop grand. L'influence du système de garde est parfois douteuse, à cause de son écartement sensible du collecteur.

J'ai employé un galvanomètre différentiel que traversent, d'une part, les décharges périodiques d'un condensateur, et, d'autre part, un courant dérivé fourni par la pile de charge.

Par l'emploi d'épais disques de glace travaillés en verres d'optique, puis argentés, j'ai constitué un condensateur plan à anneau de garde dont la capacité peut être calculée avec une grande précision. La distance des armatures est mesurée par un procédé optique sur l'appareil prêt à fonctionner.

La méthode stroboscopique permet de donner au commutateur, mû par une machine Gramme de 1 cheval, une rotation très régulière. Tout le circuit est isolé avec soin en évitant les courants thermo-électriques.

Toutes les mesures, enfin, sont rapportées aux étalons C.G.S. : les résistances sont comparées, à chaque expérience, avec un ohm étalon ; les longueurs sont mesurées avec une machine à diviser étalonnée ; les durées sont comparées à la seconde d'une horloge astronomique réglée sur l'Observatoire de Paris.

Les expériences définitives, très concordantes, ont été faites en modifiant successivement toutes les parties de l'appareil ; elles conduisent à la valeur moyenne

$$v = \mathbf{299{,}2.10^8} \, \frac{\text{centimètre}}{\text{seconde}}.$$

Cette valeur me paraît devoir être exacte au $\frac{1}{1000}$.

Ces recherches ont été faites au laboratoire de Physique de l'École Normale supérieure. MM. Violle et Brillouin, Maîtres de Conférences à l'École, ont mis très obligeam-

ment à ma disposition toutes les ressources du laboratoire. Ils me permettront d'exprimer ici ma sincère reconnaissance pour les bienveillants conseils que j'ai reçus d'eux pendant l'exécution de ce travail.

SUR LES HYDRATES D'ALCOOLS;

PAR M. R. DE FORCRAND.

C'est un fait connu de tous les chimistes que la plupart des alcools de la série grasse retiennent avec une grande énergie de petites quantités d'eau qu'il est très difficile d'éliminer. Presque toujours on constate que l'action des déshydratants (*carbonate de potasse, sulfate de cuivre anhydre, baryte caustique*, etc.) et même la simple distillation permettent d'obtenir des liquides à point d'ébullition à peu près constant et inférieur à celui des deux corps le plus volatil. De plus, il arrive souvent que ces liquides donnent à l'analyse des résultats qui indiquent des rapports simples de molécules, de sorte que l'on est tenté de les considérer comme de véritables combinaisons. Bien que cette opinion ne soit pas établie sur des bases certaines, j'ai pensé qu'il y aurait intérêt à la discuter pour quelques cas particuliers en faisant l'étude thermique de ces mélanges et en appliquant aux résultats obtenus les raisonnements dont M. Berthelot (¹) a indiqué la marche à propos des hydrates de l'acide azotique et d'autres composés.

J'ai étudié surtout l'alcool isopropylique et soumis à un examen comparatif des résultats de MM. Dupré et Page relatifs aux alcools éthylique et méthylique.

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 519.

ALCOOL ISOPROPYLIQUE.

Il résulterait des travaux de MM. Friedel, Erlenmeyer et Linnemann, que ce composé forme avec l'eau les trois mélanges ou hydrates définis suivants :

(A) $3C^6H^8O^2,2H^2O^2$. (16,67 pour 100 d'eau. Densité 0,832 à +15°. Point d'ébullition 78° à 80° sous 738mm.) — Obtenu par distillation au bain-marie d'une dissolution aqueuse plus étendue d'alcool isopropylique.

(B) $2C^6H^8O^2,H^2O^2$. (13,03 pour 100 d'eau. Point d'ébullition 80°). Par déshydratation du premier au moyen du carbonate de potasse ou de la baryte caustique.

(C) $3C^6H^8O^2,H^2O^2$. (9,09 pour 100 d'eau. Densité 0,800 à +15°. Point d'ébullition 81°.) Par déshydratation plus complète avec le sulfate de cuivre anhydre.

tandis que l'alcool anhydre a pour densité 0,7876 à +16° d'après Linnemann et pour point d'ébullition 82°,8.

L'hydrate (B) a exactement la composition de l'alcool éthylique.

Je me suis proposé d'abord de dissoudre dans un excès d'eau, toujours le même, des mélanges, préparés à l'avance, d'eau et d'alcool isopropylique anhydre, en ayant soin de faire varier leur composition depuis une grande richesse en alcool jusqu'à une grande richesse en eau et de comprendre dans cette série les trois hydrates précédents.

Les mélanges employés étaient les suivants :

	Pour 100 d'eau.	Pour 100 d'alcool en poids.	
1......	1,48	98,52	$20C^6H^8O^2,H^2O^2$ ou $C^6H^8O^2+0,05\ H^2O^2$
2......	2,91	97,08	$10C^6H^8O^2,H^2O^2$ ou $C^6H^8O^2+0,1\ H^2O^2$
3......	3,61	96,39	$8C^6H^8O^2,H^2O^2$ ou $C^6H^8O^2+0,125\ H^2O^2$
4......	5,66	94.34	$5C^6H^8O^2,H^2O^2$ ou $C^6H^8O^2+0,2\ H^2O^2$

	Pour 100 d'eau.	Pour 100 d'alcool en poids.	
5......	9,09	90,91	$3C^6H^8O^2,H^2O^2$ ou $C^6H^8O^2+0,33H^2O^2$
6......	13,03	86,97	$2C^6H^8O^2,H^2O^2$ ou $C^6H^8O^2+0,5H^2O^2$
7......	16,67	83,33	$3C^6H^8O^2,2H^2O^2$ ou $C^6H^8O^2+0,66H^2O^2$
8......	23,08	76,92	$C^6H^8O^2,H^2O^2$
9......	37,50	62,50	$C^6H^8O^2,2H^2O^2$
10......	54,54	45.46	$C^6H^8O^2,4H^2O^2$
11......	64.30	35,70	$C^6H^8O^2,6H^2O^2$
12......	70,58	29,42	$C^6H^8O^2,8H^2O^2$
13......	75,00	25,00	$C^6H^8O^2,10H^2O^2$
14......	85,71	14,29	$C^6H^8O^2,20H^2O^2$
15......	92,30	7,70	$C^6H^8O^2,40H^2O^2$
16......	96,00	4,00	$C^6H^8O^2,80H^2O^2$
17......	97,10	2,90	$C^6H^8O^2,111H^2O^2$
18......	98,52	1,48	$C^6H^8O^2,222H^2O^2$

J'ai dissous, chaque fois, le lendemain du jour où le mélange était préparé, ces liquides dans l'eau du calorimètre, de manière que l'état final fût constamment

$$C^6H^8O^2+333H^2O^2,$$

ce qui correspond à 1 molécule d'alcool (60^{gr}) dans 6^{lit} ou 1 pour 100. Le dernier liquide (18) a donné dans ces conditions seulement $+0^{Cal},019$ pour 60^{gr} d'alcool; on peut donc admettre qu'une plus grande dilution ne produit aucun effet thermique appréciable.

Le point de départ était un alcool isopropylique presque complètement anhydre, déshydraté par plusieurs distillations sur le sodium, et retenant seulement 0,50 pour 100 d'eau, ce qui correspond à la formule $60C^6H^8O^2,H^2O^2$ ou bien $C^6H^8O^2+0,017H^2O^2$. J'ai publié précédemment pour la chaleur de dissolution du corps le nombre $+3^{Cal},64$ (exactement $+3,646$), moyennes de deux déterminations faites à $+11°,7$, soit $+3,649$ et $+3,644$ pour 1 équivalent $=60^{gr}$ dissous dans 2^{lit}. En reprenant cette détermination avec plus de soin, j'ai trouvé le

nombre à peine supérieur $+3^{Cal},683$ pour 2^{lit}, que j'adopterai dans les calculs.

Toutes les déterminations ont été faites entre $+11°+12°$ (température initiale) et $+13°+14°$ (température finale).

Elles ont donné les résultats suivants :

Mélanges dissous.	α = grandes calories pour 1 molécule = 60gr.	Différences 3,759 — α.
	Cal	
$C^6H^8O^2+0,017H^2O^2$	+3,759 (1)	0,000
1..................	+3,692	+0,067
2..................	+3,729	+0,030
3..................	+3,720	+0,039
4..................	+3,728	+0,031
5..................	+3,691	+0,068
6..................	+3,707	+0,052
7..................	+3,675	+0,084
8..................	+3,610	+0,149
9..................	+3,399	+0,360
10..................	+2,946	+0,813
11..................	+2,348	+1,411
12..................	+1,844	+1,915
13..................	+1,448	+2,311
14..................	+0,574	+3,185
15..................	+0,228	+3,531
16..................	+0,120	+3,639
17..................	+0,076	+3,683
18..................	+0,019	+3,740

On peut résumer ces nombres au moyen de courbes obtenues en prenant pour ordonnées les quantités de chaleur dégagées et pour abscisses, soit les proportions d'eau exprimées en centièmes dans le mélange initial, soit le

(1) Ce nombre + 3,759 est la somme de + 3,683 obtenu pour la dissolution dans 2^{lit} et de +0,076 qui mesure la chaleur dégagée lorsqu'on passe de 1 équivalent = 2^{lit} à 1 équivalent = 6 litres, cette dernière dilution étant la dilution finale et constante.

nombre de molécules d'eau primitivement unies à l'alcool.

Pour chaque système de représentation les deux colonnes de nombres obtenus fournissent deux courbes symétriques.

L'examen de ces résultats et des courbes qui les résument conduit aux remarques suivantes :

1° Jusqu'à 5 inclusivement (9,09 pour 100 d'eau ou $3C^6H^7O^2, H^2O^2$), l'effet thermique obtenu par le mélange de l'alcool et de l'eau est sensiblement nul. Les nombres 3,692, 3,729, 3,720, 3,728, 3.691 peuvent être considérés comme identiques et il n'est pas possible de raisonner sur leurs faibles différences. Leur moyenne est 3,712 et l'écart maximum n'est que de 0,56 pour 100 ou $\frac{1}{200}$ de la quantité totale à mesurer; c'est la limite des erreurs d'expérience. D'autre part, ce résultat moyen $+3,712$ est peu inférieur à $+3,759$ fourni par l'alcool presque anhydre. On peut donc à peine affirmer qu'il se dégage de la chaleur par l'union de l'eau et de l'alcool jusqu'à 9,09 pour 100 d'eau inclusivement. Dans tous les cas, la courbe est, dans cette première partie, sensiblement rectiligne et parallèle à l'axe des abscisses. $Q = 3^{\text{Cal}},712$.

2° A partir de 6 inclusivement (13,03 pour 100 d'eau ou $2C^6H^8O^2, H^2O^2$), les nombres 3,707, 3,675, ..., diminuent régulièrement. Ils sont sur une courbe de la forme

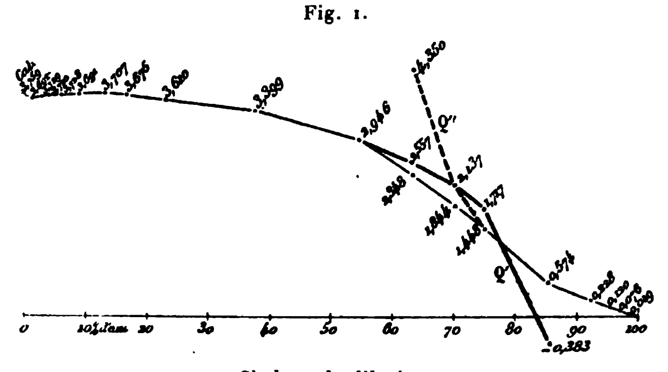
$$Q' = 3,712 - 0,21\,(n - 0,5),$$

en désignant par n le nombre de molécules d'eau primitivement unies à l'alcool. C'est une seconde portion rectiligne de la courbe de 0,5 à $4H^2O^2$ (*fig.* 3). On trouve en effet :

	En appliquant la formule Q'.	Par expérience.	Différences.
6	3,712	3,707	+0,005
7	3,679	3,675	+0,004
8	3,607	3,610	—0,003
9	3,397	3,399	—0,002
10	2,977	2,946	+0,031
11	2,557	2,348	+0,209
12	2,137	1,844	+0,293
13	1,717	1,448	+0,269
14	—0,383	0,574	—0,957

Cette formule Q' s'applique jusqu'à 10 (54,54 pour 100 d'eau ou $C^6H^8O^2, 4H^2O^2$). Pour ce dernier liquide l'erreur ne dépasse pas $\frac{1}{100}$ et elle est beaucoup plus faible

Fig. 1.



Chaleur de dilution.

Q' se confond avec la courbe expérimentale du 13,03 à 54,54 pour 100 d'eau.

Q'' se confond avec la courbe expérimentale du 75 à 100 pour 100.

De 1,48 à 13,03 pour 100 d'eau $Q = + 3^{Cal},712$.

pour les quatre premiers termes. Au delà de 54,54 pour 100 d'eau, cette formule ne s'applique plus; pour le terme 14 la courbe Q' viendrait même, traversant l'axe des x, donner un nombre négatif.

Ainsi la formule Q' s'applique de $C^6H^8O^2, 0,5 H^2O^2$

à $C^6H^8O^2, 4H^2O^2$, comme si le liquide qui se dissout dans l'eau était non pas l'alcool anhydre, mais un hydrate $C^6H^8O^2 + 0,5\,H^2O^2$. C'est précisément l'hydrate

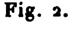
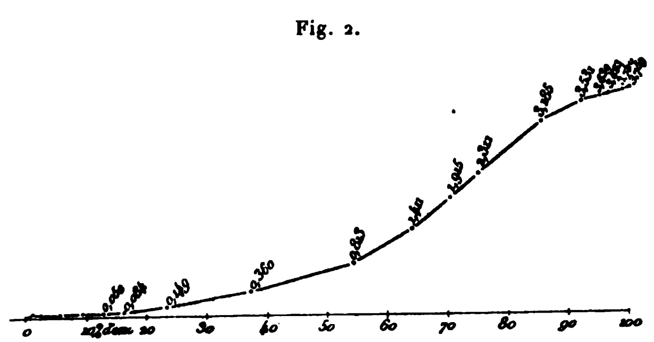


Fig. 2.



Chaleur dégagée par le mélange d'alcool aqueux avec un grand excès d'eau.

$2C^6H^8O^2, H^2O^2$ ayant la composition de l'alcool éthylique, et signalé par plusieurs auteurs.

Pour les trois termes suivants (11, 12 et 13) la formule Q' s'applique mal. les nombres qu'elle donne étant constamment supérieurs à ceux fournis par l'expérience.

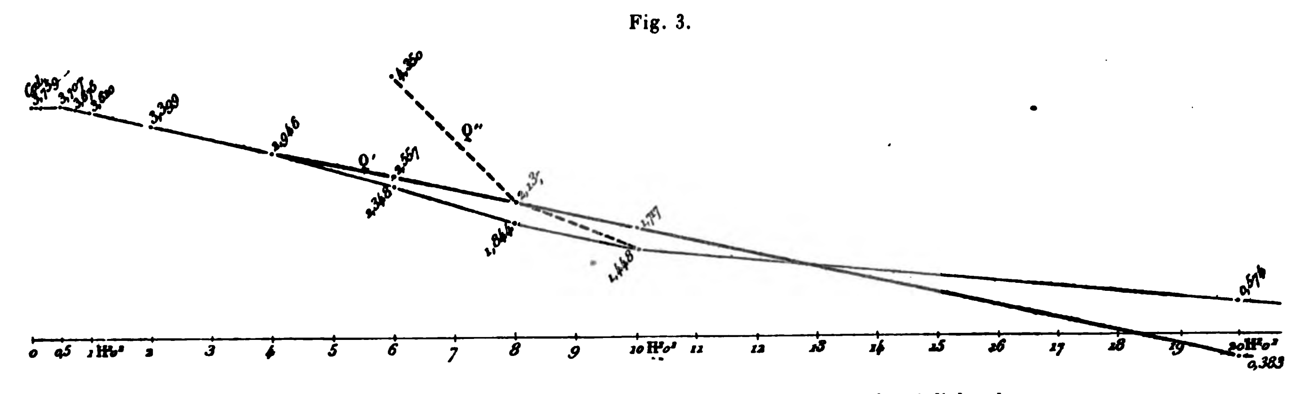
3° A partir de 13 inclusivement (75 pour 100 d'eau ou $C^6H^8O^2, 10H^2O^2$) une troisième partie de la courbe correspond à la formule

$$Q'' = \frac{8,7}{n-4},$$

n désignant toujours le nombre de molécules d'eau primitivement unies à l'alcool. On trouve en effet :

	En appliquant la formule Q''.	Par expérience.	Différences.
13..............	1,450	1,448	+0,002
14..............	0,544	0,574	+0,030
15..............	0,241	0,228	+0,013
16..............	0,114	0,120	−0,006
17..............	0,081	0,076	+0,005
18..............	0,040	0,019	+0,021

Fig. 3.



Chaleurs de dilution rapportées à $n H^2O^2$ primitivement unies à l'alcool.

Q' se confond avec la courbe expérimentale de 0,5 à 4 H^2O^2.
Q" se confond avec la courbe expérimentale de 10 à 111 H^2O^2.

Seul le dernier résultat s'écarte sensiblement de la courbe, mais sa valeur absolue est si faible qu'on ne peut rien en conclure.

On voit donc que, jusqu'à l'extrême dilution de 1 molécule pour 2 litres ou 4 litres et depuis 75 pour 100 d'eau, la courbe des chaleurs de dilution répond à la formule $Q'' = \frac{8,7}{n-4}$, comme si le liquide qui se dissout était, non pas $C^6H^8O^2$, ni même $C^6H^8O^2; 0,5 H^2O^2$, mais un nouvel hydrate $C^6H^8O^2 + 4H^2O^2$, précisément celui à partir duquel la formule Q' cesse d'être applicable.

En résumé :

La courbe des chaleurs de dilution de l'alcool isopropylique présente deux changements de courbure très nets : l'un pour $2C^6H^8O^2, H^2O^2$, l'autre pour $C^6H^8O^2, 4H^2O^2$.

En outre, à partir du premier de ces hydrates et presque jusqu'au dernier, la nature de la formule de cette partie de la courbe indique que c'est l'hydrate $2C^6H^8O^2, H^2O^2$ qui se dissout. De même à partir de ce point ou à peu près, la formule de la nouvelle portion de la courbe montre que le corps qui se dissout est l'hydrate $C^6H^8O^2, 4H^2O^2$.

Enfin il ne paraît exister ni hydrate inférieur à

$$2C^6H^8O^2, H^2O^2$$

tel que $3C^6H^8O^2, H^2O^2$ (9,09 pour 100 d'eau), ni hydrate supérieur, tel que $3C^6H^8O^2, H^2O^2$ (16,60 pour 100 d'eau), autre que l'hydrate à $4H^2O^2$ (54,54 pour 100 d'eau) qui n'a pas été signalé.

Ces conclusions m'ont amené à compléter cette étude en cherchant à préparer par les procédés indiqués les trois hydrates à 9,09, 13,03 et 15,67 pour 100 d'eau, à en faire l'analyse exacte et à en mesurer la chaleur de dissolution.

Linnemann [1] parle d'un hydrate $3C^6H^8O^2, 2H^2O^2$ à

---

[1] *Ann. Liebig*, t. CXXXVI, p. 40 (1865).

16,67 pour 100 d'eau bouillant de 78° à 80° (H = 738) et de densité 0,832 à + 15°. Il l'obtient en distillant *avec précaution* au bain-marie une dissolution aqueuse plus étendue d'alcool isopropylique. Son analyse a donné :

C pour 100.... 49,56 H pour 100.... 12,37

au lieu de

C pour 100.... 50,00 H pour 100 ... 12,96

J'ai plusieurs fois cherché à reproduire ce corps, mais sans trouver exactement la même composition, ni la même densité, au produit distillé. Il est d'ailleurs difficile de savoir de quelles *précautions* veut parler Linnemann; j'ai cherché seulement à élever très lentement la température du bain-marie. En outre, on ne sait à quel moment arrêter la distillation qui se ralentit insensiblement, mais sans s'arrêter complètement même au bout de plusieurs heures; et il est probable que les dernières gouttes recueillies n'ont pas la même composition que les premières portions.

Dans un premier essai, j'ai recueilli 58gr d'un liquide ayant pour densité 0,854 à + 12°,5. J'en ai pris le point d'ébullition dans un petit ballon à double col : la température corrigée était de 81° à 82°,5 pour 51gr du produit recueilli (H = 756), et la densité de ce liquide rectifié était de 0,836 à 15°,5. Il est resté dans le ballon environ 6gr d'un liquide à point d'ébullition plus élevé et sans doute plus riche en eau. Ainsi ce premier liquide (D = 0,854) n'a pas un point d'ébullition fixe et une simple rectification le sépare en un produit de densité 0,836 à point d'ébullition *à peu près* constant.

Dans une seconde expérience, j'ai obtenu de la même manière un liquide (42gr) de densité 0,864 à + 15°. Dans une troisième (38gr) de densité 0,861 à + 16°,5. Je ne les ai pas soumis à la rectification.

Ces densités 0,854, 0,864, 0,861 étant très voisines, on peut admettre que ces trois produits bruts, obtenus par simple distillation au bain-marie de l'alcool aqueux ont la même composition.

J'ai analysé le troisième (D = 0,861 à + 16°,5) :

	Trouvé.	Calculé pour		
		$3C^4H^6O^2 . 2H^2O^2$.	$2C^4H^6O^2 . 3H^2O^2$.	$2C^4H^6O^2 + 2,9 H^2O^2$
C.......	41,78	50,00	41,38	41,81
H	12,607	12,96	12,64	12,66

Ainsi la formule exacte est $2C^6H^8O^2 + 2,9H^2O^2$ et la formule approchée $2C^6H^2O^2, 3H^2O^2$. Il est possible même que cette dernière convienne mieux au second produit (D = 0,864), mais inversement elle s'appliquerait moins bien au premier (D = 0,854). Pour la densité moyenne 0,859 on aurait à peu près les rapports

$$2C^6H^8O^2 + 2,9H^2O^2,$$

soit 30,31 pour 100 d'eau.

Il ne semble donc pas que ce soit un hydrate défini, car le rapport obtenu n'est pas simple, il est variable, et le produit est décomposé par simple distillation.

Sa dissolution dans l'eau (60gr alcool anhydre dans 6 litres) a donné + 3Cal,698 (de + 10,74 à + 12,44).

La courbe obtenue précédemment donnerait, pour 30,31 pour 100 d'eau, le nombre + 3Cal,512. La différence est de + 0Cal,186, c'est-à-dire très faible. J'y reviendrai plus loin.

J'ai dit que la plus grande partie (51gr sur 58gr) du liquide de densité 0,854 donne à la distillation un produit de densité 0,836 à + 15°,5 et bouillant entre 81° et 82°,5 (corrigé), sous une pression de 756mm. C'est certainement un corps très voisin de celui obtenu par Linnemann (D = 0,832 à + 15° et T = 78° — 80° à 738mm).

Voici les nombres de l'analyse :

	Trouvé.	Trouvé par Linnemann.	Calculé pour $3C^6H^8O^2, 2H^2O^2$.	$C^6H^8O^2, H^2O^2$.	$C^6H^8O^2, H^2O^2 + \frac{1}{29}C^6H^8O^2$.
C..	46,64	49,56	50,00	46,15	46,66
H..	12,90	13,37	12,96	12,82	12,84 .

Les résultats sont très différents de ceux de Linnemann. La formule qui convient est *à peu près* $C^6H^8O^2, H^2O^2$ et *exactement*

$$C^6H^8O^2 . H^2O^2 + \frac{1}{29} C^6H^8O^2$$

ou

$$C^6H^8O^2 + 0,95\, H^2O^2,$$

soit 22,22 pour 100 d'eau. Cette composition se rapproche beaucoup de celle du mélange 8 (23,08 pour 100 d'eau ou $C^6H^8O^2, H^2O^2$); elle ne correspond à aucun des hydrates signalés jusqu'ici. Je ne pense pas que ce soit encore une véritable combinaison, soit parce que sa composition n'est pas exactement $C^6H^8O^2, H^2O^2$, soit parce que son point d'ébullition n'est qu'*à peu près* constant.

Sa dissolution dans l'eau (60^{gr} alcool anhydre dans 6^{lit}) a donné $+ 3^{Cal},834$ (de $+ 12$ à $+ 14°$).

La courbe indique pour 22,22 pour 100 d'eau le nombre $3^{Cal},617$. La différence est de $+ 0,217$.

J'ai encore essayé l'action déshydratante du carbonate de potasse, du sulfate de cuivre desséché et de la baryte anhydre. Avec le carbonate de potasse sec on peut déshydrater très inégalement l'alcool isopropylique, suivant les proportions de sel que l'on emploie et le degré d'hydratation de l'alcool aqueux. Les faits suivants le montrent nettement :

En partant du liquide $D = 0,836$ à $15°,5$ (22,22 pour 100 d'eau), si l'on ajoute une quantité de carbonate de potasse sec telle qu'après agitation prolongée et repos le

sel hydraté forme une masse blanche demi-solide, sans séparation d'une couche liquide aqueuse, c'est-à-dire en présence d'un grand excès de sel, l'alcool décanté passe entièrement à la distillation entre 81° et 81°,7 (corrigé) sous la pression de 752^{mm}. Sa densité est 0,805 à + 15°. C'est certainement un corps très voisin de celui obtenu par Linnemann par l'action du sulfate de cuivre desséché (D = 0,800 à + 15° et T = 81°) et auquel il attribue la formule $3C^6H^8O^2,H^2O^2$. L'analyse m'a donné :

	Trouvé.	Trouvé par Linnemann.	Calculé pour $3C^6H^8O^2,H^2O^2$.	Calculé pour $7C^6H^8O^2,2H^2O^2$.
C....	55,15	54,15	54,54	55,26
H....	13,18	13,40	13,13	13,16

Ce corps se rapproche, en effet, beaucoup de la composition $3C^6H^8O^2,H^2O^2$; il contient cependant un peu moins d'eau (7,90 pour 100 au lieu de 9,09). Je pense qu'on ne peut admettre qu'avec des réserves l'existence d'un composé $7C^6H^8O^2, 2H^2O^2$, que d'ailleurs l'étude de la courbe des chaleurs de dilution n'indique pas.

Sa dissolution dans l'eau (60^{gr} d'alcool anhydre = 6^{lit}) a donné + 3^{Cal},859 (de + 10°,5 à + 12°,5). La courbe donnerait pour 7,90 pour 100 d'eau + 3^{Cal},712; la différence est de + 0,147.

Je vais montrer de plus que le carbonate de potasse en moins grand excès agit autrement. Si en effet on part d'un liquide D = 0,859 à 13°,5 et qu'on le traite par le carbonate de potasse de manière à former deux couches *liquides,* la couche inférieure étant seulement saturée de sel et n'en laissant déposer que quelques parcelles solides, on obtient un liquide qui passe entièrement à la distillation de 81°,5 à 82° (corrigé H = 761); sa densité est 0,8164 à + 15°. Ce liquide doit se rapprocher beaucoup de celui obtenu par M. Berthelot lorsqu'il fit la synthèse

de l'alcool isopropylique par l'hydratation du propylène ($D = 0,817$ à 17° et $T = 81^\circ$-82°).

L'analyse m'a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $2C^6H^8O^2, H^2O^2$.	Calculé pour $12C^6H^8O^2, 5H^2O^2$.
C.............	53,37	52,18	53,33
H.............	13,19	13,04	13,09

La formule $2C^6H^8O^2, H^2O^2$ (soit 13,03 pour 100 d'eau) est celle indiquée par Erlenmeyer [1] pour un liquide obtenu dans les mêmes conditions.

On voit que le produit que j'ai obtenu s'en écarte sensiblement et que la formule $12C^6H^8O^2, 5H^2O^2$ (soit 11,19 pour 100 d'eau) convient mieux. Elle est aussi beaucoup moins simple et il est douteux qu'un composé semblable existe.

Sa chaleur de dissolution (60^{gr} alcool $= 6^{lit}$) est de $+ 3^{Cal},773$ (de $+ 12,2$ à $+ 14^\circ$). La courbe donnerait, pour 11,19 pour 100 d'eau, $+ 3^{Cal},712$; la différence est de $+ 0,061$.

En résumé, l'action du carbonate de potasse sec est très variable, suivant qu'on en ajoute un plus ou moins grand excès. Le produit obtenu a une composition qui n'est pas constante :

Densité.	Formule.	Proportion d'eau.
de 0,8164 à 0,805	de $12C^6H^8O^2, 5H^2O^2$ à $7C^6H^8O^2, 2H^2O^2$	de 11,10 à 7,90 pour 100.

Il est possible qu'en prenant encore moins de carbonate de potasse on obtienne 13,03 pour 100 d'eau, c'est-à-dire $2C^6H^8O^2, H^2O^2$, mais on ne peut évidemment rien conclure de ces faits au sujet de l'existence des hydrates définis.

---

(1) *Ann. Liebig*, t. CXXVI, p. 308.

Un liquide de densité 0,859 à $+13°,5$ a été mis en présence d'un grand excès de sulfate de cuivre desséché : après agitation et repos de vingt-quatre heures, on a filtré et distillé. Tout le liquide a passé de 82° à 82°,5 (corrigé) à la pression de 761^{mm}. Sa densité est 0,8325 à $+15°$.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $4C^6H^8O^2,3H^2O^2$.	Calculé pour $4C^6H^8O^2,3H^2O^2+\frac{1}{8}C^6H^8O^2$.
C.....	49,25	48,94	49,25
H.....	13,09	12,92	12,93

Par son mode de préparation, ce liquide se rapproche de l'hydrate de Linnemann $3C^6H^8O^2,H^2O^2$ (9,09 pour 100 d'eau); par sa densité, d'un autre hydrate du même auteur $3C^6H^8O^2,2H^2O^2$ (16,67 pour 100 d'eau). En réalité, sa formule serait $4C^6H^8O^2,3H^2O^2+\frac{1}{8}C^6H^8O^2$ (17,91 pour 10 d'eau). Il est donc beaucoup moins alcoolique et cette formule ne paraît pas admissible.

Sa dissolution (pour 6^{lit} d'eau) donne $+3^{Cal},759$. La courbe indique, pour 17,91 pour 100 d'eau, le nombre $+3,664$. La différence est de 0,095.

Enfin j'ai eu recours à la baryte caustique anhydre qui, d'après M. Friedel ([1]), fournit immédiatement l'hydrate $2C^6H^8O^2,H^2O^2$, isomère de l'alcool ordinaire, tandis que de nouveaux traitements de ce liquide par la baryte anhydre n'en modifient plus la composition.

J'ai traité à froid par la baryte en poudre environ 70^{cc} d'alcool de densité 0,832 à $+16°$. Le lendemain, j'ai distillé au bain-marie et recueilli 60^{cc} d'un liquide : $D=0,8204$ à 15°; $T=80°,6\text{-}81°,0$; $H=770$.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Trouvé par M. Friedel. I.	II.	III.	Calculé pour $2C^6H^8O^2,H^2O^2$.
C.......	52,35	52,31	51,49	51,91	52,18
H	13,11	12,55	12,94	13,06	13,04

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XVI, p. 381; 1868.

Le résultat concorde aussi exactement qu'on peut le désirer avec le calcul pour la formule simple

$$2C^6H^8O^2, H^2O^2 \text{ (13,03 pour 100).}$$

Il est donc fort probable que ce liquide constitue un véritable hydrate. Sa dissolution dans l'eau (60^{gr} dans 6^{lit}) a donné $+3^{Cal},726$. La courbe indiquerait, pour 13,03 pour 100 : $+3^{Cal},707$. La différence est de $+0,019$.

Il est remarquable que la discussion de la forme de la courbe des chaleurs de dilution conduit à cette conclusion qu'à partir de ce point (13,03 pour 100 d'eau) la courbure obéit à une loi régulière et telle que le liquide qui se dissout paraît être, non l'alcool anhydre, mais un hydrate à $0,5H^2O^2$, c'est-à-dire précisément l'hydrate $2C^6H^8O^2, H^2O^2$, isomère de l'alcool éthylique et qui serait le seul hydrate riche en alcool.

Remarquons, en outre, que c'est pour cette formule $2C^6H^8O^2, H^2O^2$ que les chaleurs de dissolution obtenues, soit au moyen des mélanges d'alcool et d'eau, soit en partant du produit déshydraté et distillé, concordent le mieux, ainsi que l'indique le Tableau suivant :

Formule de l'hydrate.	Richesse en eau.	Trouvé par dissolution du produit déshydraté distillé et analysé.	Trouvé par dissolution des mélanges faits à froid ou calculé d'après la courbe.	Différences.
$7C^6H^8O^2, 2H^2O^2$	7,90 p. 100	+ 3,859	+ 3,712	+ 0,147
$12C^6H^8O^2, 5H^2O^2$	11,19 »	+ 3,773	+ 3,712	+ 0,061
$2C^6H^8O^2, H^2O^2$	13,03 »	+ 3,726	+ 3,707	+ 0,019
$4C^6H^8O^2, 3H^2O^2 + \frac{1}{8}C^6H^8O^2$	17,91 »	+ 3,759	+ 3,664	+ 0,095
$C^6H^8O^2, H^2O^2 + \frac{1}{20}C^6H^8O^2$	22,22 »	+ 3,834	+ 3,617	+ 0,217
$2C^6H^8O^2 + 2,9H^2O^2$	30,31 »	+ 3,698	+ 3,512	+ 0,186

Ces différences sont constamment positives et atteignent quelquefois des valeurs relativement considérables. C'est un fait général dont je ne vois pas l'explication. Mais il est remarquable que, si l'on suit l'ordre de l'hydratation croissante, la différence diminue d'abord (de + 0,147 pour 7,90 pour 100 d'eau à + 0,061 pour 11,19 pour 100 d'eau). Elle atteint un minimum et devient négligeable pour 13,03 pour 100 (+ 0,019), puis elle recommence à croître (+ 0,095 et + 0,217 pour 17,91 et 22,22 pour 100). Une nouvelle diminution caractérise le passage au dernier terme 30,31 pour 100 (+ 0,186), sans doute parce que l'on tend à un nouvel hydrate, peut-être au composé $C^6H^8O^2, 4H^2O^2$, à 54,54 pour 100 d'eau, que la courbe des chaleurs de dilution nous indique.

Je dois cependant, au sujet de cet hydrate à $0,5\,H^2O^2$, faire quelques réserves. M. Friedel a annoncé que, distillé plusieurs fois sur la baryte, cet hydrate conservait une composition constante, et ses trois analyses I, II, III, rappelées plus haut, sont précisément relatives à trois distillations successives sur la baryte. Ce fait serait très important, car il indiquerait que la déshydratation par la baryte s'arrête à ce terme $0,5\,H^2O^2$, et il confirmerait bien l'existence de cet hydrate. Mais, en répétant ces expériences, je suis arrivé à des résultats différents :

36gr de cet hydrate à $0,5\,H^2O^2$ (densité 0,8204 à + 15°) ont été mis en contact avec de la baryte anhydre, on a agité; le mélange s'est échauffé, il s'est formé un corps blanc insoluble, et la distillation au bain-marie, faite après quelques heures, a donné 30gr,5 d'un liquide de densité 0,8073 à + 15°.

27gr de ce nouveau produit (D = 0,8073) ont été mis en contact avec une nouvelle quantité de baryte anhydre. La distillation a fourni 25gr,5 d'un liquide de densité 0,7975 à + 15°.

25gr,5 de ce dernier liquide, après un nouveau traite-

ment par la baryte, ont donné 21gr,5 d'alcool de densité 0,7926 à +15°.

C'est presque de l'alcool isopropylique anhydre (D = 0,7876 à +16°).

L'analyse de ce produit a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^8O^2 + 0,085 H^2O^2$ ou 2,48 pour 100 d'eau.
C..............	58,36	58,50
H..............	13,35	13,28

Ainsi la baryte anhydre peut déshydrater presque complètement l'alcool isopropylique et l'on peut se demander si la composition $2C^6H^8O^2, H^2O^2$ trouvée par M. Friedel et obtenue aussi dans ma première expérience n'est pas due à une simple coïncidence.

Ces recherches m'ont amené à comparer les résultats obtenus avec ceux publiés antérieurement par Dupré et Page relativement à l'hydratation des alcools éthylique et méthylique.

ALCOOL ÉTHYLIQUE.

Les nombres donnés par Dupré et Page [1] en 1871 ne sont pas immédiatement comparables à ceux que j'ai donnés, parce qu'ils sont rapportés à 5gr de chaque mélange et exprimés en petites calories. En outre, ils ont été mesurés directement par le mélange de l'alcool anhydre avec l'eau, procédé qui me paraît moins exact que la méthode indirecte; enfin, la température initiale variait de 16 à 18° et la température finale de 20 à 26°.

Voici ces nombres tels que les indiquent Dupré et Page : la dernière colonne donne le nombre de grandes calories, calculé d'après leurs expériences, qui correspond à 1éq en grammes, soit 45gr d'alcool éthylique absolu :

[1] *Ann. Pogg., Erganz.*, V, p. 234.

		Pour 5gr du mélange.	Pour 46gr d'alcool (a).
		Cal	Cal
1....	10 p. 100 d'eau en poids	0,0077025	+0,07874
2....	20 »	0,0124775	+0,14350
3....	30 »	0,0188200	+0,24735
4....	40 »	0,0272620	+0,41600
5....	50 »	0,0355850	+0,65476
6....	55 »	0,0388095	+0,79344
7....	60 »	0,0448630	+1,03185
8....	70 »	0,0479800	+1,47140
9....	80 »	0,0439545	+2,02193
10....	90 »	0,0266850	+2,45550

Le mélange de ces liquides avec un grand excès d'eau (100 à 200 fois), c'est-à-dire la chaleur de dilution, donnerait :

$$+2,54\,(^1) - a.$$

soit :

1...	10 p. 100 d'eau	ou	$3,52\, C^4H^6O^2 + H^2O^2$ ou $C^4H^6O^2 + 0,284\, H^2O^2$	+2,46126
2...	20 »	ou	$1,55\, C^4H^6O^2 + H^2O^2$ ou $C^4H^6O^2 + 0,645\, H^2O^2$	+2,39650
3...	30 »	ou	$C^4H^6O^2 + 1,095\, H^2O^2$	+2,29265
4...	40 »	ou	$C^4H^6O^2 + 1,70\, H^2O^2$	+2,12400
5...	50 »	ou	$C^4H^6O^2 + 2,55\, H^2O^2$	+1,88524
6...	55 »	ou	$C^4H^6O^2 + 3,12\, H^2O^2$	+1,74656
7...	60 »	ou	$C^4H^6O^2 + 3,83\, H^2O^2$	+1,50815
8...	70 »	ou	$C^4H^6O^2 + 5,96\, H^2O^2$	+1,06860
9...	80 »	ou	$C^4H^6O^2 + 10,2\, H^2O^2$	+0,51807
10...	90 »	ou	$C^4H^6O^2 + 23\, H^2O^2$	+0,08450

La courbe des chaleurs de dilution jusqu'à 8 inclusivement (70 pour 100 d'eau), c'est-à-dire jusqu'à

$$C^4H^6O^2 + 6H^2O^2,$$

est bien représentée par la formule

$$Q = 2,53345 - 0,2542 \times n,$$

(1) Chaleur de dissolution de l'alcool éthylique absolu.

n étant le nombre de molécules d'eau primitivement unies à l'alcool. On trouve, en effet :

	$n =$	Nombre calculé.	Nombre observé.	Différence.
0.......	0,000	2,53345	2,54000	—0,007
1.......	0,284	2,46126	2,46126	0,000
2.......	0,645	2,36949	2,39650	—0,027
3.......	1,095	2,25510	2,29265	—0,037
4.......	1,70	2,10131	2,12400	—0,022
5.......	2,55	1,88524	1,88524	0,000
6.......	3,12	1,74035	1,74656	—0,006
7.......	3,83	1,55987	1,50815	+0,051
8.......	5,96	1,01842	1,06860	—0,050

Pour le liquide 9, on trouve immédiatement une différence énorme :

9.......	10,2	—0,05939	+0,51807	—0,577

La construction de la courbe montre que le dernier

Fig. 4.

Chaleurs de dilution.

Q se confond avec la courbe expérimentale jusqu'à 70 pour 100 d'eau.
Q' se confond avec la courbe expérimentale de 80 à 100 pour 100 d'eau.

terme auquel s'applique la formule Q est $C^4H^6O^2 + 6H^2O^2$.

A partir de ce mélange, la formule

$$Q' = \frac{50}{n^2}$$

s'applique assez bien aux deux derniers termes :

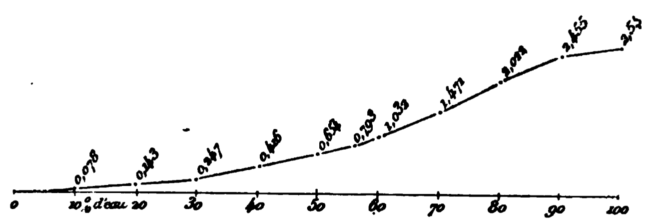
				Différence.
9..........	$n = 10,2$	0,481 au lieu de	0,518	—0,037
10..........	$n = 23$	0,094 »	0,084	+0,010

Il résulte de ces faits :

1° Qu'il ne paraît pas exister d'hydrate très alcoolique correspondant à l'hydrate $2C^6H^8O^2, H^2O^2$;

2° Que la courbe indique un hydrate $C^4H^6O^2, 6H^2O^2$

Fig. 5.



Chaleur dégagée par le mélange d'alcool aqueux avec un grand excès d'eau.

contenant 70,13 pour 100 d'eau en poids (exactement 36° alcooliques).

3° Il n'existe rien d'anormal, ni au voisinage de 10 pour 100 d'eau, ce qui correspond à un hydrate obtenu ordinairement par distillation (environ 92° alcooliques), ni pour la composition $C^4H^6O^2, 3H^2O^2$, qui est celle du maximum de contraction.

ALCOOL MÉTHYLIQUE.

Les expériences de dissolution directe de cet alcool dans des quantités d'eau variables ont donné à Dupré [1] les nombres suivants :

		Pour 5gr du mélange.	Pour 32gr d'alcool.
		Cal	Cal
1	10 pour 100 d'eau en poids	0,013164	+0,0936
2	20 »	0,022448	+0,1798
3	30 »	0,034456	+0,3150
4	40 »	0,041493	+0,4426
5	50 »	0,044429	+0,5687

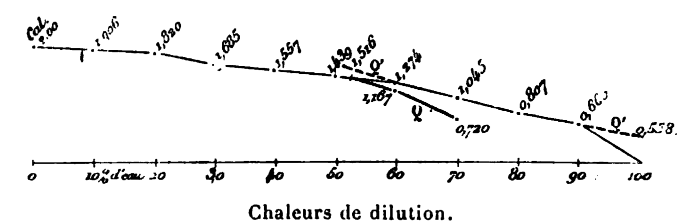
[1] *Ann. Pogg.*, t. CXLVIII, p. 238 (1873).

		Pour 5gr du mélange.	Pour 3gr d'alcool.
		Cal	Cal
6	60 pour 100 d'eau en poids	0,045384	+0,7261
7	70 »	0,044744	+0,9545
8	80 »	0,037276	+1,1928
9	90 »	0,020930	+1,3395

Par suite, le mélange de ces liquides avec 100 à 200 parties d'eau donne : + 2,0 — 1 ou — 2, — 3, etc., soit

				cal
1.....	10 p. 100 d'eau	ou	$5,1\ C^2H^4O^2 + H^2O^2$ ou $C^2H^4O^2 + 0,196\ H^2O^2$	+1,9064
2.....	20 »	ou	$2,25\ C^2H^4O^2 + H^2O^2$ ou $C^2H^4O^2 + 0,444\ H^2O^2$	+1,8202
3.....	30 »	ou	$1,32\ C^2H^4O^2 + H^2O^2$ ou $C^2H^4O^2 + 0,757\ H^2O^2$	+1,6850
4.....	40 »	ou	$C^2H^4O^2 + 1,17\ H^2O^2$	+1,5574
5.....	50 »	ou	$C^2H^4O^2 + 1,78\ H^2O^2$	+1,4393
6.....	60 »	ou	$C^2H^4O^2 + 2,66\ H^2O^2$	+1,2739
7.....	70 »	ou	$C^2H^4O^2 + 4,15\ H^2O^2$	+1,0455
8.....	80 »	ou	$C^2H^4O^2 + 7,11\ H^2O^2$	+0,8072
9.....	10 »	ou	$C^2H^4O^2 + 16\ H^2O^2$	+0,6605

Fig. 6.



Chaleurs de dilution.

Q se confond avec la courbe expérimentale jusqu'à 53 pour 100 d'eau.
Q' se confond avec la courbe expérimentale de 80 à 100 pour 100 d'eau.

La courbe des chaleurs de dilution, jusqu'à 5 inclusivement (50 pour 100 d'eau), c'est-à-dire jusqu'à

$$C^2H^4O^2 + 1,78\ H^2O^2,$$

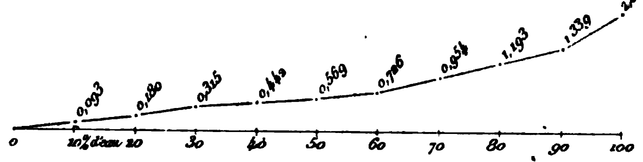
est représentée par la formule

$$Q = 1,9652 - 0,3 \times n,$$

n étant le nombre de molécules d'eau primitivement unies à l'alcool. On trouve, en effet :

	$n =$	Nombre calculé.	Nombre observé.	Différence.
0.........	0,000	1,9652	2,0000	−0,035
1.........	0,196	1,9064	1,9064	0,000
2.........	0,444	1,8320	1,8202	+0,012
3.........	0,757	1,7338	1,6850	+0,049
4.........	1,17	1,6142	1,5574	+0,057
5.........	1,78	1,4312	1,4393	−0,008
Pour les liquides		on trouverait :		
6.........	2,66	1,1672	1,2739	−0,107
7.........	4,15	0,7202	1,0455	−0,325

Fig. 7.



Chaleur dégagée par le mélange d'alcool aqueux avec un grand excès d'eau.

La construction de la courbe montre que le dernier terme auquel s'applique la formule Q est $C^2H^6O^2 + 2H^2O^2$ (mélange nos 5-6). Au delà, la formule

$$Q' = \frac{1,956974}{n} + 0,5382$$

s'applique assez bien aux quatre derniers termes :

	$n =$	Nombre calculé.	Nombre observé.	Différence.
6..........	2,66	1,2739	1,2739	0,000
7..........	4,15	1,0097	1,0455	−0,036
8..........	7,11	0,8134	0,8072	+0,006
9..........	16	0,6605	0,6605	0,000

On en déduit qu'il existe un seul hydrate d'alcool méthylique, dont la formule est $C^2H^4O^2 + 2H^2O^2$, soit 52,94 pour 100 d'eau en poids.

En résumé, cette discussion indique comme très probable l'existence des hydrates suivants :

	Eau pour 100.
$C^2H^4O^2 + 2H^2O^2$	52,94
$C^4H^6O^2 + 6H^2O^2$	70,13
$C^6H^8O^2_{iso} + 4H^2O^2$	54,54
$C^6H^8O_{iso} + \frac{1}{2}H^2O^2$	13,03

ce dernier paraissant beaucoup moins certain que les trois premiers.

SUR UN NOUVEL ACIDE GRAS RETIRÉ DE L'HUILE DE DATURA STRAMONIUM : L'ACIDE DATURIQUE;

PAR M. E. GÉRARD,

Professeur agrégé à la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie.

INTRODUCTION.

Jusqu'ici la présence, dans le règne végétal, de l'acide margarique de formule $C^{34}H^{34}O^4$ était considérée comme douteuse. En 1852, Heintz (1) a émis l'opinion que l'acide margarique de Chevreul, fusible à 60°, était un mélange de 90 pour 100 d'acide palmitique et de 10 pour 100 d'acide stéarique. Depuis cette époque, bien des chimistes ont signalé dans divers produits naturels la présence d'un acide de formule $C^{34}H^{34}O^4$. Heintz (2), à la suite de re-

(1) *Ann. de Poggend.*, t. LXXXVII, p. 553.

(2) *Ann. de Poggend.*, t. LXXXVII, p. 269; t. XC, p. 137; t. XCII, p. 429 et 588. *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], t. XXXVII, p. 364.

cherches minutieuses, a donné une méthode, dite *méthode des précipitations fractionnées*, permettant d'obtenir les acides gras purs et de les séparer de leurs homologues voisins. C'est de cette façon que ce savant a démontré que tous les composés décrits comme ayant pour formule $C^{34}H^{34}O^{4}$ peuvent être séparés, sinon par des cristallisations répétées, du moins au moyen des précipitations fractionnées en acide stéarique fondant à 70° et en acide gras plus fusible.

Dans l'étude de la composition de l'huile retirée des semences de *Datura Stramonium*, j'ai été assez heureux pour isoler un acide gras répondant à la formule de l'acide margarique (1), mais différant des produits que l'on a obtenus par synthèse. Je crois utile de dire quelques mots de l'acide margarique préparé par voie synthétique.

Köhler (2), le premier, l'a obtenu, à l'état unique, en chauffant à 140° le cétylsulfate de potasse avec du cyanure de potassium renfermant de l'alcali libre.

Becker (3), en 1857, a obtenu, en partant du cyanure de cétyle, un acide margarique impur, fondant à 52°-53°, que Heintz (4) a séparé, par des fractionnements, en un acide plus riche en carbone dont il n'a pu déterminer la nature et en acide margarique de composition $C^{34}H^{34}O^{4}$, fondant à 59°,9. Ce dernier acide avait tous les caractères d'un principe immédiat pur, car il n'a pas été possible de le dédoubler en acide gras d'un point de fusion différent.

Enfin, en 1879, Krafft (5) a préparé un acide jouissant des mêmes propriétés en oxydant l'acéto-stéarone. Son produit fondait à 59°,8.

L'acide que j'ai isolé dans les produits de la saponifica-

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXI, p. 305; 11 août 1890.
(2) *Zeitsch. für die gesamnten Naturwiss.*, t. VII, p. 352.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], t. LII, p. 340.
(4) *Ann. de Poggendorff*, t. CII, p. 257.
(5) *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XXXIII, p. 542.

tion de l'huile extraite des semences de *Datura Stramonium* diffère en bien des points des acides de même formule préparés par synthèse ; aussi proposerai-je, pour le nouveau composé, le nom d'*acide daturique*.

Avant d'entrer dans l'exposé des expériences qui m'ont amené à la découverte de ce principe immédiat, je tiens à exprimer à M. le professeur Jungfleisch mes sentiments de profonde reconnaissance pour ses précieux conseils et ses bienveillants encouragements.

SAPONIFICATION DE L'HUILE DE « DATURA ». COMPOSITION DES ACIDES GRAS.

Les semences de *Datura Stramonium*, broyées au moulin, sont épuisées par de l'éther de pétrole. La solution distillée donne une huile limpide, jaune verdâtre, possédant une faible odeur vireuse.

D'après M. Cloëz, 100 parties de semences non desséchées donnent 25^{gr} d'huile, dont la densité, à 15°, est de 0,9228.

Dans une première expérience, 25^{gr} d'huile sont saponifiés par la soude en solution alcoolique. Après distillation de l'alcool, le savon sodique, dissous dans l'eau bouillante, est précipité par le sous-acétate de plomb. Le précipité plombique, lavé à l'eau distillée bouillante, est desséché dans le vide, puis pulvérisé et mélangé à du sable lavé. On épuise le tout par de l'éther pur et sec qui dissout les sels des plombs des acides oléique et linoléique. Le résidu insoluble, provenant de ce traitement, est lavé à plusieurs reprises avec de l'éther sec ; après dessiccation, on obtient un produit très blanc, pulvérulent, constitué par les sels de plomb des acides gras solides.

Ce précipité, traité par l'acide chlorhydrique dilué et bouillant, donne une substance huileuse en se concrétant, par refoidissement, en une masse blanche très fusible qu'on lave à plusieurs reprises par fusion dans l'eau chaude.

Le mélange des acides gras obtenus est dissous dans

l'alcool à 85° bouillant; après refroidissement, la liqueur se prend en une bouillie de cristaux aiguillés, incolores, fondant à 57°,5. Des cristallisations répétées dans l'alcool abaissent le point de fusion du produit à 56°, les eaux mères alcooliques résultant de ces différentes opérations donnent, par concentration, des cristaux fondant à 58°,5.

Pour rendre plus claire l'exposition des opérations décrites plus loin, je désignerai par *fraction n° 1* les cristaux fondant à 56° et par *fraction n° 2* ceux qui fondent à 58°,5. Dans le but de séparer les divers acides qui constituent ces différents fractionnements, j'ai suivi la méthode des précipitations fractionnées de Heintz que j'ai mentionnée au commencement de ce Mémoire. En principe, le procédé de Heintz consiste à précipiter partiellement par l'acétate de baryte une solution alcoolique saturée à froid du mélange des acides gras. Les premiers précipités renferment les acides les plus riches en carbone, les derniers ceux qui ont l'équivalent le moins élevé. L'acide isolé de chacun de ces précipités peut être considéré comme pur, lorsque le point de fusion ne change pas après plusieurs cristallisations, et surtout lorsque, par des précipitations successives, l'acétate de baryte fournit des acides qui ont tous le même point de fusion. Si ce résultat n'est pas atteint, il faut de nouveau appliquer, sur chaque fraction, la méthode des précipitations partielles.

Dans l'étude analytique de divers corps gras, le procédé de Heintz m'a toujours donné d'excellents résultats. Je décrirai maintenant les traitements successifs effectués sur les acides gras solides de l'huile de *Datura*, traitements qui m'ont permis d'isoler cet acide daturique de formule $C^{34}H^{34}O^4$.

(*a*) *Séparation des acides gras de la fraction n° 1.* — $2^{gr},80$ de la matière cristallisée, fondant à 56°, sont dissous, à froid, dans de l'alcool à 90°, et la solution est précipitée, à chaud, par $0^{gr},090$ d'acétate de baryte, dissous dans 7^{cc} d'eau. Au bout de vingt-quatre heures, le préci-

pité formé est séparé et lavé avec de l'alcool à 90°. Dans les eaux mères alcooliques, on continue les précipitations partielles en opérant toujours dans les mêmes conditions, jusqu'à ce que l'on n'obtienne plus de précipité.

Mon attention fut immédiatement attirée vers ce fait que les acides isolés des premiers précipités fondaient à 54°-55°, tandis que les derniers étaient formés par un acide fondant à 62°. Si l'on a égard aux considérations indiquées par Heintz au sujet de la méthode décrite plus haut, le premier acide devait avoir un poids moléculaire plus élevé que le second, bien que celui-ci ait un point de fusion supérieur. C'est ce qui résulte, en effet, des dosages de baryum effectués sur les produits des différentes précipitations.

Voici ces résultats :

Précipitations.	Ba pour 100.	Point de fusion de l'acide isolé.
1re	20,36	54°,5-55°
2e	20,29	54,5-55
3e	20,44	55
4e	20,17	55
5e	20,09	55
6e	20,10	55
7e	20,60	56,5
8e	20,84	59
9e	21,22	62
10e	21,11	62

On voit donc que les premiers acides précipités fondent entre 54°,5 et 55°, les produits provenant des précipitations (6) et (7) étant un mélange de l'acide fondant à 55° et d'acide palmitique dont le point de fusion est de 62°. Les précipitations (9) et (10) sont formées par de l'acide palmitique pur; son sel de baryte contient théoriquement 21,17 de Ba pour 100.

Dans de nouvelles saponifications d'huile de *Datura*, j'ai constamment obtenu, lors de la séparation des acides

gras solides, ce même principe fondant à 55°. Pour vérifier si cet acide était constitué par une substance unique ou par un mélange, on l'a de nouveau soumis à des précipitations partielles avec l'acétate de baryte.

Les sept précipités que l'on a ainsi isolés, dans une opération portant sur 2gr de cet acide, étaient tous formés par le même acide sans changement dans le point de fusion. Il s'agit donc bien d'un principe défini et non d'un mélange, puisqu'il n'a pas été possible, par de nouveaux fractionnements, de le dédoubler en acides gras d'un point de fusion différent, même après cristallisation dans des dissolvants divers, comme l'éther ordinaire, la benzine, l'éther de pétrole.

(*b*) *Séparation des acides gras de la fraction n° 2.* — Cette fraction, à laquelle j'ai ajouté les produits cristallisés similaires fondant à 58°,5 provenant de plusieurs saponifications, a été soumise aux traitements identiques à ceux de la fraction n° 1. On sépare ainsi, par des précipitations partielles, 14 produits successifs.

Je mentionne, dans le Tableau suivant, les points de fusion des acides isolés et purifiés par cristallisation dans l'alcool à 85° :

Précipitations.	Point de fusion de l'acide.
1re	55°
2e	55
3e	59
4e	59,5
5e	61,5
6e	62
7e	62
8e	62
9e	62
10e	62
11e	62
12e	62
13e	62
14e	62

Les produits de ces divers fractionnements sont donc composés de ce même acide fondant à 55°, d'un mélange de ce dernier avec de l'acide palmitique et enfin d'acide palmitique pur.

RECHERCHES SUR L'ACIDE GRAS CRISTALLISÉ FONDANT A 55° (Acide daturique).

Cet acide, fusible à 55°, après avoir été soumis à de nouvelles précipitations et cristallisations successives, est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole pour le priver des traces de matières colorantes qui l'accompagnent dans tous les traitements. Dès lors, l'acide spécial provenant de la saponification de l'huile de *Datura* pouvait être considéré comme pur et exempt de tout mélange.

Les analyses du produit desséché à 100° ont donné les résultats suivants :

	I.	II.
C................	75,51	75,20
H................	12,69	12,60
O................	11,80	12,20
	100,00	100,00

Examinons ces chiffres, nous voyons qu'ils se rapportent à ceux d'un acide gras de formule $C^{34}H^{34}O^{4}$, c'est-à-dire d'un produit isomère de l'acide margarique de synthèse, dont la composition centésimale théorique est :

	Calculé pour $C^{34}H^{34}O^{4}$.
C..................................	75,55
H..................................	12,59
O..................................	11,86
	100,00

D'autre part, si l'on se reporte aux analyses, exposées plus haut, des sels de baryte provenant des premiers pré-

cipités séparés dans les fractionnements des acides gras solides, on constate que les proportions de baryum trouvées se rapprochent de la quantité théorique de baryum contenu dans un sel de formule $C^{34}H^{33}BaO^{4}$ (1).

En conséquence, les chiffres trouvés dans l'analyse quantitative des sels de baryte viennent corroborer les résultats donnés par la combustion.

Mes recherches sur cet acide ne se bornèrent pas là; je montrerai, une fois de plus, par l'étude des composés de cet acide, que c'est bien un principe immédiat nouveau, non encore signalé, isomère de l'acide margarique de synthèse.

J'ai proposé pour ce produit le nom d'*acide daturique.* Je passe maintenant à l'examen de ses principales propriétés et de plusieurs composés qui en dérivent. Cette étude viendra encore confirmer la composition de cet acide particulier.

L'*acide daturique* constitue des cristaux blancs aiguillés, sans odeur, fondant à 55° et se solidifiant à 53° en donnant des écailles cristallines. Insoluble dans l'eau, assez peu soluble dans l'alcool à 90° froid, mais très soluble dans l'alcool bouillant, l'éther ordinaire, la benzine et le chloroforme, moins soluble dans l'éther de pétrole.

Sa solution alcoolique rougit fortement le papier de tournesol; elle décompose à l'ébullition les carbonates alcalins. Par refroidissement de sa solution alcoolique bouillante, l'acide daturique se dépose en partie en fines aiguilles groupées en aigrettes ou en faisceaux.

Daturate neutre de potasse $C^{34}H^{33}KO^{4}$. — Ce sel se prépare en faisant digérer à chaud 2gr d'acide daturique avec 1gr de potasse dissous dans 40cc d'eau. La dissolution

(1) Nous avons vu que les dosages des six premiers précipités de la fraction n° 1 nous ont donné respectivement 20,36, 20,29, 20,44, 20,17, 20,09 et 20,10 de Ba pour 100; la formule $C^{34}H^{33}BaO^{4}$ exigeant 20,29 de Ba pour 100.

limpide à chaud donne, par le refroidissement, une masse gélatineuse au sein de laquelle se forme, après un temps très long, des grains cristallins transparents de daturate neutre de potasse. Ce sel est soluble dans une petite quantité d'eau bouillante, la solution mousse par l'agitation et se précipite quand on y ajoute du sel marin. L'addition d'une grande quantité d'eau le décompose en mettant de l'alcali en liberté.

Daturate acide de potasse $C^{34}H^{33}KO^4, C^{34}H^{34}O^4$. — Il s'obtient en précipitant la solution aqueuse concentrée et bouillante du sel neutre par 2000 à 3000 parties d'eau chaude. La liqueur se trouble, devient gélatineuse et donne, par un repos prolongé, des lamelles incolores, cristallisées et très légères. Ces cristaux recueillis forment, après dessiccation, des lames cornées transparentes cristallisant dans l'alcool à 95° bouillant.

L'analyse de ces cristaux, desséchés à 100°, donne :

Matière...........................	0,451
KO^4............................	0,067

	Trouvé.	Calculé pour $C^{34}H^{33}KO^4, C^{34}H^{34}O^4$.
K pour 100..........	6,65	6,74

Daturate neutre de soude $C^{34}H^{33}NaO^4$. — Une solution alcoolique d'acide daturique est traitée à l'ébullition par une solution aqueuse concentrée de carbonate de soude, tant qu'il y a effervescence. Le produit, évaporé à siccité au bain-marie, est repris par l'alcool à 95° bouillant. La liqueur alcoolique en se refroidissant se prend en une gelée cristallisant difficilement. Au bout de quelques jours, il se forme des petits cristaux mamelonnés transparents que la dessiccation transforme en un produit blanc pulvérulent. En présence d'un excès d'eau, le daturate de soude se con-

duit comme le sel correspondant de potasse. Le chlorure de sodium le sépare également de sa solution aqueuse.

Daturate acide de soude $C^{34}H^{33}NaO^4, C^{34}H^{34}O^4$. — Il se forme comme le sel acide de potasse en donnant des lames très légères, translucides, solubles dans l'alcool bouillant. Cette solution, par le refroidissement, laisse déposer des aiguilles incolores microscopiques. A l'état sec, le bidaturate de soude est en écailles brillantes possédant un éclat nacré que ce sel perd bientôt.

A l'analyse, on a obtenu les résultats suivants :

Matière	0,425
$NaSO^4$	0,055

	Trouvé.	Calculé pour $C^{34}H^{33}NaO^4, C^{34}H^{34}O^4$.
Na pour 100	4,19	4,09

Le résultat répond bien à la formule du daturate acide. L'éther lui enlève, comme au bidaturate de potasse, de l'acide daturique et transforme le sel acide, insoluble dans l'eau, en sel neutre soluble dans une petite quantité d'eau bouillante.

Daturate de baryte $C^{34}H^{33}BaO^4$. — On le prépare en précipitant une solution alcoolique de l'acide gras par une solution aqueuse d'acétate de baryte, c'est-à-dire que l'on opère exactement comme on a fait pour la séparation de l'acide daturique dans les produits bruts de la saponification. Le précipité, après plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant, donne une poudre très légère, cristalline, formée de fines aiguilles diversement groupées. L'eau ne le mouille pas, à moins qu'on ne l'ait, au préalable, humecté de quelques gouttes d'alcool.

Ce sel est blanc, anhydre, insoluble dans l'eau et dans l'éther, à peu près insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant.

J'ai montré précédemment que les nombreuses analyses effectuées sur les sels de baryte résultant des divers fractionnements répondent à la formule $C^{34}H^{33}BaO^{4}$.

Daturate de zinc $C^{34}H^{33}ZnO^{4}$. — La préparation de ce composé est identique à celle du sel barytique.

Le daturate de zinc cristallise, par refroidissement de la solution alcoolique, en aiguilles très ténues. Il est blanc, anhydre, insoluble dans l'eau et dans l'éther, mais il est un peu plus soluble que le sel de baryte dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant.

Analyse.

Matière........................	0,449
$ZnSO^{4}$........................	0,106

	Trouvé.	Calculé pour $C^{34}H^{33}ZnO^{4}$.
Zn pour 100....... ..	10,88	10,77

Daturate de magnésie $C^{34}H^{33}MgO^{4}$. — Il se prépare comme les deux sels précédents et cristallise d'une solution alcoolique bouillante en aiguilles microscopiques groupées en étoiles. A l'état sec, ce sel forme une poudre blanche, cristalline et très légère ; il fond entre 135° et 140°, sans se décomposer, en donnant une masse vitreuse transparente. Une fois fondu, il conserve cet aspect sans s'altérer.

Le daturate de magnésie cristallise sans eau, insoluble dans l'éther et dans l'eau qui ne le mouille pas, plus soluble dans l'alcool froid que les sels correspondants formés par la baryte et le zinc.

Analyse.

Matière........................	0,5245
$MgSO^{4}$........................	0,118

	Trouvé.	Calculé pour $C^{34}H^{33}MgO^{4}$.
Mg pour 100........	4,49	4,27

Daturate de cuivre $C^{34}H^{33}CuO^{4}$. — Pour l'obtenir, on traite une solution alcoolique d'acide daturique par de l'acétate neutre de cuivre dissous dans l'alcool à 60°. Le précipité formé est redissous dans l'alcool à 90° bouillant; par refroidissement, il se dépose des cristaux aiguillés très fins. Après dessiccation, on obtient une poudre cristalline, légère, granuleuse, de couleur bleu verdâtre : fondant à une température élevée en une liqueur verte plus foncée, mais en partie altérée.

Ce sel est anhydre, insoluble dans l'eau et dans l'éther, à peine soluble dans l'alcool à 90° froid, un peu plus soluble dans l'alcool bouillant. L'essence de térébenthine en dissout à chaud une petite quantité.

Analyse.

Matière..........................	0,386
CuO............................	0,052

	Trouvé.	Calculé pour $C^{34}H^{33}CuO^{4}$.
Cu pour 100........	10,75	10,55

Daturate neutre de plomb $C^{34}H^{33}PbO^{4}$. — Une solution alcoolique de daturate neutre de soude est précipitée par une solution aqueuse concentrée d'acétate neutre de plomb additionnée de quelques gouttes d'acide acétique pour éviter la formation d'un sel basique. Le précipité obtenu, lavé à l'eau distillée, est desséché dans le vide. C'est un produit blanc, pulvérulent et amorphe; il est très lourd; l'eau ne le mouille pas. Insoluble à froid dans l'alcool et l'éther sec, un peu soluble dans l'alcool et

l'éther bouillants. Le daturate neutre de plomb fond à 104°-105°, sans subir de décomposition, et donne un liquide visqueux et à demi transparent.

Analyse.

Matière	0,298
$PbSO^4$	0,128

	Trouvé.	Calculé pour $C^{34}H^{33}PbO^4$.
Pb pour 100	27,51	27,78

Daturate d'argent $C^{34}H^{33}AgO^4$. — On précipite une solution aqueuse de daturate de soude par une solution d'azotate d'argent; il se forme un précipité blanc très volumineux, qui, à l'état humide, est très altérable à la lumière et devient gris sale au bout de très peu de temps.

Il cristallise dans l'alcool concentré et bouillant en fines aiguilles microscopiques formant des agglomérations sphériques transparentes. Après dessiccation dans le vide, il se présente sous la forme de petites écailles nacrées qui se conservent bien à la lumière.

Le daturate d'argent, insoluble dans l'eau et dans l'éther, est soluble, à chaud, dans l'ammoniaque qui l'abandonne par refroidissement et évaporation lente de la solution en lamelles cristallines. Ce dernier composé, examiné au microscope, est formé de cristaux indistincts, très petits, irréguliers et ramifiés.

Daturate d'éthyle $C^4H^4(C^{34}H^{34}O^4)$. — L'acide daturique, dissous dans de l'alcool à 95°, est éthérifié par un courant d'acide chlorhydrique pur et sec. Le produit séparé est purifié des traces d'acide gras en le mélangeant à de la chaux éteinte. Le tout est épuisé par l'éther qui, après évaporation, donne le daturate d'éthyle.

Ce composé, dissous dans l'alcool concentré et bouillant, cristallise, par refroidissement de la liqueur, en

longues aiguilles brillantes et très fragiles. Ces cristaux, recueillis sur un filtre, se feutrent et donnent, par la dessiccation dans le vide, de grandes lames translucides et fondant facilement à la chaleur de la main.

La formule de ce composé est nettement établie par les résultats de la combustion.

Analyse.

Matière........................	0,367
CO^2........................	1,027
HO........................	0,425

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^4(C^{34}H^{34}O^4)$.
C pour 100........	76,31	76,54
H pour 100........	12,86	12,75

Le *daturate d'éthyle* fond à 27° et se solidifie à 25°. Des cristallisations répétées dans l'alcool et dans l'éther ne font pas varier son point de fusion. La potasse en solution aqueuse le décompose difficilement; la potasse alcoolique ne le saponifie complètement que par une ébullition prolongée. L'acide gras provenant du produit de cette saponification fond à 55° et présente tous les caractères de l'acide daturique.

En présence de ce dernier fait, je crois qu'il n'est pas possible d'émettre des doutes sur l'existence et la nature de l'acide daturique, puisque, en passant par l'éther éthylique, on ne peut faire varier son point de fusion.

Daturate de méthyle $C^2H^2(C^{34}H^{34}O^4)$. — Ce dérivé, préparé comme l'éther éthylique correspondant, cristallise en aiguilles formant des lames transparentes solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Il fond à 30° et se solidifie à 28°.

On voit, dans l'étude des composés que je viens de décrire, l'analogie étroite qui existe entre les dérivés de l'acide

daturique et ceux de ses deux homologues voisins, l'acide stéarique et l'acide palmitique, analogie qui, du reste, se retrouve dans tous les acides gras possédant une molécule élevée.

Je passe maintenant à l'exposé des opérations qui m'ont permis d'obtenir l'acétone et le dérivé monobromé de l'acide daturique.

Daturone (acétone de l'acide daturique) $C^{66}H^{66}O^2$. — On distille l'acide gras pur et sec avec un quart de son poids de chaux vive; la matière provenant de cette distillation sèche est dissoute dans l'alcool à 90° bouillant. La liqueur filtrée laisse déposer, par le refroidissement, de grandes lames cristallines incolores qui sont soumises à de nouvelles cristallisations dans l'éther sec et enfin dans l'alcool à 95°.

Les cristaux desséchés à 100° ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	I.	II.	Calculé pour $C^{66}H^{66}O^2$.
C.........	82,53	82,70	82,84
H.........	14,31	14,25	13,84

Ces chiffres correspondent bien à la formule de l'acétone de l'acide daturique $C^{66}H^{66}O^2$.

La *daturone* se présente en belles paillettes brillantes, d'un éclat nacré, sans odeur, fondant à 75°,5-76°; elle est insoluble dans l'eau, insoluble à froid dans l'alcool à 75°, soluble dans l'alcool bouillant qui le dépose entièrement par refroidissement. L'éther, la benzine et le chloroforme la dissolvent facilement. Elle ne se combine pas au bisulfite de soude.

Acide monobromodaturique. — Après bien des tâtonnements et des essais infructueux, j'ai réussi à obtenir, à l'état de pureté, le dérivé monobromé de l'acide daturique. Voici le résultat de mes opérations.

J'ai chauffé vers 130° ou 140° en tube scellé, pendant seize à dix-huit heures, 4gr d'acide daturique avec 2gr,50 de brome et 20gr d'eau. Après refroidissement, le tube a été ouvert, la couleur du brome était en partie disparue. Au-dessus de l'eau surnage une masse très fusible, de couleur jaune brun. Ce produit recueilli est lavé à plusieurs reprises par fusion dans l'eau chaude. Cette matière brute fond à 45°-47°.

Pour séparer l'acide daturique non altéré, on dissout cette substance dans 80gr d'alcool à 80°, et l'on refroidit la solution à — 10°; dans ces conditions, la plus grande partie de l'acide gras non attaqué cristallise. La liqueur alcoolique, séparée par le filtre des cristaux formés, est fortement colorée en jaune. Placée sous la cloche à dessiccation, cette solution se concentre lentement et laisse déposer des cristaux peu colorés fondant à 41°-42. Quand le dépôt ne paraît plus augmenter, les eaux mères filtrées sont évaporées dans le vide. On obtient de cette façon une masse butyreuse, brune, n'ayant aucune apparence cristalline; elle fond à 35°-36°. C'est ce dernier produit qui se forme en plus grande quantité dans l'action du brome sur l'acide daturique.

J'ai analysé successivement les cristaux fondant à 41°-42° (A), déposés lors de la première concentration de la liqueur, et le produit butyreux des eaux mères alcooliques fondant à 35°-36° (B).

Voici ces résultats :

1° *Analyse des cristaux* (A).

(Dosage du brome par le procédé Carius).

Substance	0,289
Bromure d'argent	0,114

	Trouvé.	Calculé pour $C^{34}H^{33}BrO^{4}$.
Br pour 100	16,7	22,9

On voit donc que les chiffres trouvés ne correspondent pas à ceux de l'acide monobromé. Nous avions donc très probablement affaire à un mélange du dérivé bromé avec de l'acide daturique non altéré.

2° *Analyse du produit* (B).

(Dosage du brome par le procédé Carius).

Substance........................	0,385
Bromure d'argent.................	0,201

	Trouvé.	Calculé pour $C^{34}H^{33}BrO^{4}$.
Br pour 100..........	22,1	22,9

Les résultats de l'analyse du produit (B), provenant des eaux mères alcooliques se rapportent bien à la composition théorique du dérivé monobromé de l'acide daturique.

Cet *acide monobromodaturique* est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool froid, l'éther ordinaire et la benzine. J'ai essayé, sans succès, de le faire cristalliser dans ces différents dissolvants; ces derniers l'abandonnent, par évaporation, sous la forme d'une matière de consistance butyreuse fondant invariablement à 35°-36°.

La solution alcoolique de ce dérivé monobromé décompose à la chaleur du bain-marie une solution aqueuse concentrée de carbonate de soude pur et donne un savon de soude très soluble dans l'eau et l'alcool, moussant par l'agitation. Le *monobromodaturate de soude* est un produit visqueux jaune brun, incristallisable dans l'alcool.

CONCLUSIONS.

De l'étude des différents composés que donne l'acide daturique, on peut conclure que ce principe particulier retiré de l'huile de Datura est un acide monobasique appartenant à la série grasse.

La composition des daturates neutres est représentée par la formule générale $C^{34}H^{33}MO^4$.

Les sels à base d'alcali sont solubles dans une petite quantité d'eau bouillante et cette solution se prend en gelée par le refroidissement; ils sont très peu solubles dans l'eau chargée de sel marin, insolubles dans l'éther sec, très solubles dans l'alcool. Un excès d'eau transforme les sels alcalins neutres en sels acides avec mise en liberté d'alcali. Avec les autres bases, l'acide daturique donne des sels insolubles dans l'eau et dans l'éther; ces derniers composés s'obtiennent, d'une manière générale, par double décomposition entre des daturates alcalins et les sels des différents oxydes métalliques.

On voit donc que l'*acide daturique,* intermédiaire entre l'acide palmitique et l'acide stéarique, présente des propriétés fort analogues; toutefois son point de fusion est notablement inférieur à celui du plus fusible de ses deux homologues voisins.

Enfin, les résultats analytiques de tous ses composés ne permettent pas de révoquer en doute la composition de ce principe défini que je n'ai pu dédoubler soit par des précipitations fractionnées, soit par des expériences sur ses différents dérivés. Désormais l'acide daturique vient donc remplir une place restée vide jnsqu'ici dans la série des acides gras d'origine naturelle.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. le professeur Jungfleisch, à l'École supérieure de Pharmacie.

SUR LE PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM;

PAR M. H. LE CHATELIER.

Le principe du travail maximum de M. Berthelot a reçu aujourd'hui des vérifications expérimentales si

nombreuses, que son exactitude générale ne saurait être contestée; il semble, néanmoins, contredit par quelques conséquences des principes fondamentaux de la Thermodynamique, dont l'exactitude paraît être également au-dessus de toute discussion. Il m'a semblé intéressant de préciser la nature du désaccord et de rechercher si son existence ne serait pas beaucoup plus apparente que réelle.

Il résulte des principes de la Thermodynamique que toute réaction se produisant spontanément est nécessairement accompagnée d'une diminution de l'énergie utilisable du système chimique, c'est-à-dire que cette réaction, utilisée pour actionner une machine parfaite, doit fournir une quantité positive de travail. Si plusieurs réactions sont possibles, celle qui tendra finalement à se produire correspondra à la *production du travail maximum*. C'est donc bien le même énoncé que celui du principe de M. Berthelot, mais avec cette différence, que le travail dont il est question n'est pas le même dans les deux cas : l'un est le travail équivalent à la totalité de la chaleur de réaction, l'autre est le travail que la réaction considérée peut produire par l'intermédiaire d'une machine. Ces deux travaux ne sont pas identiques, pas plus que dans une machine à vapeur le travail produit n'est équivalent à la totalité de la chaleur fournie par la chaudière; mais l'écart peut être très faible. Il y a une seconde différence, non moins importante à noter: le travail équivalent à la chaleur latente est facile à mesurer; au contraire, le travail utilisable n'est pas mesurable, de telle sorte que le principe thermodynamique, à côté de l'avantage d'être d'une rigueur absolue, a le grave inconvénient de ne comporter aucune application pratique.

Le principe thermodynamique a pour expression numérique (1)

$$L - ST > 0;$$

(1) Le Chatelier et Mouret; *Les équilibres chimiques* (*Revue générale des Sciences*, p. 141).

le principe de M. Berthelot a pour expression

$$L > 0,$$

en appelant L la chaleur latente, T la température absolue, S la variation d'entropie accompagnant la réaction.

En théorie, les deux principes sont différents; en pratique, ils pourront se confondre, si le terme ST est suffisamment petit. Mais la mesure de S n'est pas accessible par l'expérience; c'est pour cela d'ailleurs que le principe thermodynamique n'est pas utilisable.

On peut cependant de l'expression de ce principe faire disparaître l'entropie, en introduisant la température T_0, à laquelle le système considéré serait en équilibre sous la pression et la condensation atcuelles de ses éléments. Il vient alors

$$\int_{T_0}^{T} \frac{L\,dT}{T^2} > 0.$$

Il n'entre dans cette relation que des grandeurs mesurables : température et quantité de chaleur. Mais la température d'équilibre T_0, dont la connaissance est indispensable, n'est presque jamais accessible à nos moyens d'investigation. Nous ne pouvons, par exemple, réaliser des conditions dans lesquelles du carbonate de chaux et de l'acide sulfurique formeraient un système en équilibre chimique. Cette formule ne comporte donc guère plus d'applications que la précédente. Elle nous apprend seulement qu'au-dessous de la température d'équilibre T_0 les réactions spontanées se font avec dégagement de chaleur et au-dessus avec absorption; mais elle ne nous fait pas connaître cette température.

La théorie n'apprend donc rien sur le degré de précision du principe du travail maximum; si le terme ST était du même ordre de grandeur que le travail extérieur, on serait évidemment en droit de le négliger vis-à-vis des quantités de chaleur dégagées dans les réactions chimiques. Le nombre

considérable de faits qui concordent avec le principe de Thermochimie semble bien indiquer que le terme en question est, en effet, presque toujours négligeable. Cela est d'autant plus vrai que la chaleur de réaction est plus grande, que la température est plus basse et que les réactions considérées se rapprochent davantage de substitutions ou doubles décompositions, dans lesquelles des composés similaires échangent simplement quelques-uns de leurs éléments. Dans ce dernier cas, la variation d'entropie S serait même à peu près rigoureusement nulle. Cela semble du moins résulter d'observations que j'ai faites antérieurement sur les chaleurs latentes de dissociation [1].

REMARQUES SUR LA NOTE PRÉCÉDENTE.

Le principe du travail maximum, dans les conditions où M. Berthelot le formule et l'applique, répond à une variation d'entropie très petite et qui ne doit pas être calculée d'après la valeur *brute* de la chaleur dégagée. En effet, ce n'est pas cette dernière donnée qui intervient dans l'énoncé de l'auteur. Dans cet énoncé, aussi bien dans les applications nombreuses et précises du principe qu'il a eu occasion de présenter, il prend soin d'éliminer l'influence des changements d'états physiques, tels que fnsion, volatilisation, dissolution simple, ainsi que celle du travail extérieur, toutes les fois qu'on procède à la comparaison de la chaleur dégagée, en passant du système initial au système final. On réduit en outre, autant que possible, l'influence des variations de chaleurs spécifiques, en rapportant les réactions soit à l'état de gaz parfait, soit à l'état de solide, et l'on doit se mettre en dehors des conditions de dissociation. En observant ces règles, c'est-à-dire

---

(1) *Comptes rendus*, t. CIV, p. 356.

en éliminant autant que possible l'intervention des énergies étrangères au système chimique, l'entropie peut être regardée comme négligeable. On rappellera à cet égard les remarques publiées dans le présent Recueil, 6e série, t. III, p. 370.

M. B.

SUR UN NITRATE BASIQUE DE CALCIUM;

PAR M. A. WERNER.

A une solution saturée à froid de nitrate de calcium, on ajoute de la chaux éteinte, bien divisée et réduite en bouillie dans un peu d'eau, jusqu'au moment où elle ne se dissout plus. On agite la solution dans un flacon bouché. Après quelques minutes, le liquide se prend en une masse semi-solide, composée de longues aiguilles.

Pour opérer la transformation complète des particules de chaux non dissoutes, on laisse reposer le mélange pendant deux à trois jours, en ayant soin de lui faire subir des variations de température. Ces variations produisent des décompositions et reformations partielles du composé, et ces réactions chimiques désagrègent peu à peu les particules de chaux.

Toutes les opérations doivent être faites à l'abri de l'acide carbonique de l'air; on se sert de flacons bouchés. La séparation du nouveau corps de son eau mère visqueuse se fait à la trompe; on fait passer le liquide à travers une couche d'amiante.

Le corps solide est desséché sur de la porcelaine dégourdie, sous des cloches dont l'air est débarrassé d'acide carbonique. Ce composé est très bien cristallisé, en longues aiguilles. Sa composition chimique répond à la formule

$$Ca(AzO^3)^2 + Ca(OH)^2 + 2\tfrac{1}{2}H^2O.$$

	Théorie.	Trouvé.	
Calcium total............	28,3	28,2	»
Calcium à l'état de chaux.	14,15	14,1	13,94
Azote....................	9,93	9,84	»

En chauffant ce corps à 160°, au sein d'un tube en U, dans un courant d'air sec, il perd son eau de cristallisation : il ne reste que l'eau d'hydratation de la chaux.

	Théorie.	Trouvé.
Perte en eau...........	15,3	14,94

Il subsiste, à cette température, un anhydride qui répond à la formule

$$AzO^4CaH = Ca \begin{cases} OAzO^2 \\ OH \end{cases},$$

ce que l'analyse directe a confirmé.

	Calculé.	Théorie.	
Calcium total............	33,5	33,2	»
Calcium à l'état de chaux.	16,75	16,6	16,7
Azote....................	11,7	11,7	»

La quantité d'eau trouvée dans le corps primitif n'est pas toujours constante. Elle a varié de $2\frac{1}{2}$ molécules à 3 molécules; ce qui tient peut-être à l'existence d'un composé analogue contenant plus d'eau. Les produits employés à l'étude thermochimique répondaient à la formule donnée.

L'eau décompose immédiatement le sel, en laissant un résidu, qui contient encore une forte dose de nitrate de calcium, mélangé à un excès de chaux, la majeure partie du nitrate s'étant dissoute.

Déterminations calorimétriques. — Le corps desséché, répondant à la formule $Ca(AzO^3)^2 + Ca(OH)^2$, a été dissous dans l'acide azotique étendu (1 équiv. = 2^{lit}), ce qui a dégagé par molécule : $+ 33^{Cal},2$.

La réaction est la suivante

$$(Az^2O^6Ca + CaO, H^2O) + 2AzO^3H \text{ étendu}$$
$$= 2Az^2O^6Ca \text{ dissous} + 2H^2O.$$

On peut arriver au même état final, par la suite des réactions que voici :

	Cal
Dissolution de $Ca(OH)^2$	+ 3,0
Réaction sur $2AzO^3H$ étendu....	+27,8
Dissolution de $Ca(AzO^3)^2$ anhydre.	+ 4,4
Mélange des deux liqueurs.......	+ 0,0
	+35,2

D'où l'on déduit, pour la *chaleur de formation du corps anhydre*, au moyen de l'azotate de chaux anhydre et de l'hydrate de chaux solide,

$$Az^2O^6Ca + CaO, H^2O \text{ dégage}: +35,2 - 33,2$$
$$= +2^{Cal} \text{ par molécule.}$$

La formation du sel basique hydraté, au moyen de l'eau et du sel basique anhydre, s'évalue en dissolvant le sel hydraté dans l'acide azotique étendu; ce qui a dégagé $+24^{Cal},8$. On en déduit, pour l'union de $2\frac{1}{2}H^2O$ liquide avec le sel anhydre,

$$+33^{Cal},2 - 24,8 = +8^{Cal},4.$$

Soit pour la formation totale : $2,0 + 8,4 = +10^{Cal},4$.

La formation de ce corps, dans les conditions où elle a lieu, c'est-à-dire avec l'azotate dissous et l'hydrate de chaux, dégage en même temps la chaleur de dissolution de l'azotate, soit $+4^{Cal},4$.

La réaction réelle produit donc $+6^{Cal},0$ et même un peu plus, l'azotate étant employé en solution concentrée.

Une grande quantité d'eau, 25 parties par exemple pour 1 partie de sel basique, le dissocie en sens inverse,

nécessairement avec absorption de chaleur. J'ai trouvé : $-3^{Cal},1$.

J'ai déterminé la quantité dissoute pendant cette réaction et j'ai trouvé, soit $1^{gr},29$ (CaO) au litre : ce qui répond sensiblement à la solubilité normale de la chaux dans l'eau pure. D'autre part, la chaleur dégagée par l'acide azotique étendu, mêlé à la liqueur, a été trouvée $+27^{Cal},6$, c'est-à-dire la même qu'avec la chaux libre. Le sel basique ne subsiste donc pas dans la liqueur, en proportion notable. La chaux ainsi dissoute représente seulement les 2,8 centièmes de la chaux basique du sel; la partie non dissoute en renferme donc la presque totalité. Elle doit dès lors être formée par de l'hydrate de chaux presque pur.

C'est ce que vérifient également les mesures calorimétriques ci-dessus. En effet, la séparation du sel basique en azotate dissous et hydrate de chaux solide aurait dû absorber $-6,0+3,0=-3^{Cal},0$, chiffre qui ne s'écarte guère de $-3^{Cal},1$.

L'étude de la dissociation de ce sel basique, si l'on croyait utile de la faire, réclamerait dès lors l'emploi de quantités d'eau bien plus ménagées.

Quoi qu'il en soit, l'existence d'un sel basique, formé par l'acide azotique uni avec un alcali, tel que la chaux, mérite attention, comme indice de la parenté entre la constitution de l'acide azotique et des acides phosphorique et arsénique, lesquels appartiennent à la même famille d'éléments (1).

(1) *Voir* BERTHELOT et LOUGUININE, ce Recueil, 5e série, t. IX, p. 43.

ERRATA ET ADDITION.

Dans le Mémoire relatif à la fermentation du sang, il est question, à la page 186 du premier Volume, sous le n° 4, d'un « composé neutre ou acide », etc. — Par suite d'une omission typographique, on a négligé de répéter à la page 90 les mots « ou acide ». Ils doivent être rétablis. En effet, le composé soluble dans l'alcool ayant été l'objet, depuis la publication du Mémoire, d'une étude faite sur une quantité de matière plus considérable, nous avons reconnu que sa neutralisation exacte par la baryte fournit des sels de baryte cristallisables, analogues à ceux du n° 3. Mais la cristallisation s'obtient difficilement et exige un temps considérable.

Nous avons également réussi à isoler une petite quantité ($0^{gr},10$ environ) du composé volatil signalé à la page 185. Ce composé, traité par l'acide sulfurique concentré, a fourni quelques centimètres d'un gaz hydrocarburé, offrant les caractères généraux du butylène. C'était donc un dérivé butylique, alcool ou aldéhyde, sulfuré d'ailleurs.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXVII (6e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXVII (6e SÉRIE).

17931 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
MASCART.

SIXIÈME SÉRIE.

DÉCEMBRE 1892. – T. XXVII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(En face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1892

Ce Recueil paraît chaque mois

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *sixième Série* a commencé avec l'année 1884.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois, avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et son Éditeur, M. G. Masson met à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, un certain nombre de collections de la TROISIÈME SÉRIE DES ANNALES (1841-1863) au prix réduit de **quatre cents francs**, *Tables comprises*, au lieu de 705 francs.

Le prix des collections des *Annales de Chimie* se trouve donc ainsi fixé :

1re Série et 2e Série (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310

Le payement peut être fractionné en plusieurs échéances, en s'entendant, à cet effet, avec l'Éditeur.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série (1841-1863)	t. I à XXX, 1 volume	5 fr
	t. XXXI à LXIX, 1 volume	10
4e Série (1864-1873), 1 volume		8
5e Série (1874-1883), 1 volume		10

TABLE DES MATIÈRES.

DÉCEMBRE 1892.

Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.